

Modifizierung einer Polypropylen-Matrix durch den Einsatz von Mikrohohlglaskugeln

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde einer
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)
genehmigten Dissertation

von

M. Sc. Laura Schwinger

aus

Regensburg

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt
Zweitgutachter: Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt

Tag der mündlichen Prüfung: 01.06.2021

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe
Universität Bayreuth
2021

Für meinen Papa - KS^{Dr}

„Eure Zeit ist begrenzt. Vergeudet sie nicht damit, das Leben eines anderen zu leben. Lasst euch nicht von Dogmen einengen – dem Resultat des Denkens anderer. Lasst den Lärm der Stimmen anderer nicht eure innere Stimme ersticken. Das Wichtigste: Folgt eurem Herzen und eurer Intuition, sie wissen bereits, was ihr wirklich werden wollt. Alles andere ist zweitrangig.“

Steve Jobs

Danksagung

Zu Beginn möchte ich mich zunächst ganz herzlich bei Herrn Prof.-Ing. Volker Altstädt bedanken. Nach dem unerwarteten Tod meiner Doktormutter Frau Prof. Dr. rer. nat. Monika Willert-Porada im Dezember 2016 erklärte er sich bereit, das Erstgutachten meiner Arbeit zu übernehmen. Dies ist nicht selbstverständlich und durch die Unterstützung seines Lehrstuhles konnte die Arbeit schlussendlich doch fertiggestellt werden. Vielen Dank dafür!

Im Zuge dessen möchte ich hier auch ganz herzlich Frau Dr. Michaela Mörl danken, die von Seitens des Lehrstuhles Polymere Werkstoffe meine Betreuung übernahm und mir mit Ihren fachlichen Ratschlägen und umfassenden Hilfestellungen zur Seite stand.

Mein tiefster Dank gilt Frau Prof. Dr. rer. nat. Monika Willert-Porada, die es mir erst ermöglichte, nach meinem Chemiestudium in die Ingenieurswelt einzutauchen und mich an Ihrem Lehrstuhl promovieren lies. Sie betreute meine Arbeit bis zu Ihrem Tod und durch das Einbinden in Projekte und Lehre konnte ich, in der leider zu kurzen Zeit mit Ihr, viel lernen.

Ein weiterer besonderer Dank geht hier auch an Prof. Dr.-Ing. Thorsten Gerdes, der nach dem Tod von Frau Willert-Porada vorübergehend den Lehrstuhl und somit meine Betreuung übernahm. Er stand mir stets mit Ratschlägen und Hilfestellungen zur Seite.

Ein ganz besonderes Dankeschön geht an Dr. Friedrich Wolff, Ernst Gangoly und Stefan Friedrich sowie der ganzen Firma 3M Deutschland die mich in meiner Arbeit und bei fachlichen Fragen wo es nur ging unterstützen. Deshalb möchte ich hier auch nochmal vielen Dank sagen!

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für den finanziellen Support im Rahmen des Projekts „EcoSphere“ (Fkz. 13N13188). Auch dem Projektträger Herrn Dr. Fellenberg (VDI Düsseldorf) möchte ich in diesem Zuge danke sagen. Ich danke ebenfalls unseren Projektpartnern für die konstruktive Zusammenarbeit, Diskussionen und Materialaustausch.

Ich bedanke mich auch bei all meinen Kollegen am ehemaligen Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung und dem Lehrstuhl Polymere Werkstoffe für das tolle Arbeitsklima während meiner Arbeit. Besonders möchte ich hier Christian Richter und Patrick Heimerdinger danken, die den Unialltag erträglicher gemacht haben und so der Spaß an der Arbeit nie verloren gegangen ist! Auch meinen Bürokollegen Dr. Sebastian Lehmann und Lukas Zielbauer möchte ich Danke für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und Unterstützungen und lustigen Momente sagen. Auch ein großes Dankeschön geht an Angelika Kreis, Ingrid Otto und Philipp Ponfick, die mich im Labor tatkräftig unterstützten und bei offenen Fragen immer Rat wussten. Danke! Auch Andreas Mainz möchte ich Danke sagen, der mir bei den mechanischen Prüfungen am NMB zur Seite stand.

Ebenfalls ein ganz dickes Danke geht an Nico Geis, der mich beim täglichen Wahnsinn jeder Zeit unterstützte und somit auch das Leben neben der Uni zu einem Wohlfühlerlebnis machte. Auch Tobias Bubmann sowie Elke und Dominik Dörr möchte ich Danke sagen.

Ein weiterer ganz besonderer Dank geht an Katharina Jörg, Carina Wismeth, Julia Bauer und Nadja Passing die mich nicht nur durch 10 Jahre Studium begleiteten und so zu Freunden fürs Leben wurden, sondern auch trotz der erheblichen Entfernung immer ein offenes Ohr hatten und mir immer zur Seite standen.

Ein riesiges Dankeschön geht an meine Eltern und meinen Bruder die mir ebenfalls für mehr 10 Jahre zur Seite standen und mich in jeglicher Hinsicht unterstützen und mir den größtmöglichen Rückhalt gaben.

Kurzfassung

Kunststoffe sind aus unserem heutigen Alltag nicht mehr wegzudenken. Aufgrund ihrer im Vergleich zu Metallen und Keramiken deutlich geringeren Dichte, werden sie in vielen Bereichen, wie Verpackungsindustrie, Medizin oder im Automobilbereich eingesetzt. Auch im Bauwesen finden Kunststoffe immer mehr Einsatzmöglichkeiten. So werden bereits Dämmplatten aus expandiertem Polystyrol hergestellt. Diese werden für eine bessere Stabilität mit einem zusätzlichen Befestigungsdübel aus Polypropylen an der Hauswand befestigt. Dadurch, dass jedoch zwei verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften verwendet werden, kommt es auf Grund unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeiten zu Wärmebrücken, die sich optisch anhand von Schimmel- und Algenbildung an der Hauswand zeigen. Motivation dieser Arbeit war es die Wärmeleitfähigkeiten der beiden Materialien durch den Einsatz eines Füllstoffes anzupassen, jedoch die mechanische Festigkeit des Dübels nicht negativ zu beeinflussen.

Auf der Suche nach einem passenden Füllstoff zur Dichtereduzierung, kristallisierten sich Mikrohohlglaskugeln (MHGK) als geeigneten Kandidaten heraus. MHGK, als anorganischer Füllstoff, weisen als einziger Füllstoff eine geringere Dichte als Polypropylen auf. Zudem besitzen sie ebenfalls eine geringe Wärmeleitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante. Durch den Einsatz von 50 Vol.-% MHGK (33 Gew.-%) konnte so eine Reduzierung der Dichte um 24 %, der Wärmeleitfähigkeit um 20 % und der Dielektrizitätskonstante um 17 % erreicht werden.

Der Nachteil an dem Einsatz von MHGK als Füllstoff war jedoch, dass sie als sphärischer Füllstoff die mechanischen Eigenschaften der Matrix herabsetzen. Der Zielansatz war deshalb, durch eine angepasste Funktionalisierung beider Komponenten eine stabile chemische Bindung zwischen Füllstoff und Matrix zu erhalten, um so den mechanischen Verlusten entgegenzuwirken. Es sollten dabei MHGK-Gehalte bis zu 50 Vol.-% realisiert werden.

Durch eine Kombination aus dem Einsatz eines Haftvermittlers, Maleinsäureanhydrid-gepfropftes-Polypropylen (PP-g-MAH), und der Silanisierung der MHGK mit einem Amino-Silan (AMEO), konnte zwischen beiden Komponenten, je nach Verhältnis der funktionellen Gruppen, stabile Amid- und Imid-Bindungen erzeugt werden. Diese Anbindung gewährleistete das Erreichen der mechanischen Kennwerte Zug- und Biegefestigkeit von ungefülltem PP sowie eine Verbesserung der Kriechfestigkeit. Im Vergleich zur unmodifizierten Matrix konnten zudem auch die Kerbschlagzähigkeit verbessert werden.

Short Summary

Plastics have become an indispensable part of our everyday life today. Due to their much lower density compared to metals and ceramics, they are used in many areas, such as the packaging industry, medicine or the automotive industry. Plastics are also finding more and more applications in the construction industry. For example, insulating boards made of expanded polystyrene are already being produced. These are attached to the house wall with an additional fixing plug made of polypropylene for better stability. However, because two different materials with different properties are used, thermal bridges occur due to different thermal conductivities, which can be seen visually in the formation of mildew and algae on the house wall. The motivation of this work was to adjust the thermal conductivity of the two materials by using a filler, but not to influence the mechanical strength of the plug.

In the search for a suitable filler for density reduction, micro hollow glass spheres (MHGK) emerged as suitable candidates. MHGK, as an inorganic filler, is the only filler with a lower density than polypropylene. They also have low thermal conductivity and dielectric constant. By using 50 vol.% MHGK (33 wt.%), a reduction in density by 24 %, thermal conductivity by 20 % and dielectric constant by 17 % could be achieved.

The disadvantage of using MHGK as a filler, however, was that as a spherical filler it reduced the mechanical properties of the matrix. The objective was therefore to achieve a stable chemical bond between filler and matrix through an adapted functionalization of both components in order to counteract the mechanical losses. MHGK contents of up to 50 % by volume were to be realized.

By a combination of the use of an adhesion promoter, maleic anhydride-grafted polypropylene (PP-g-MAH), and the silanization of the MHGK with an amino-silane (AMEO), stable amide and imide bonds could be created between the two components, depending on the ratio of the functional groups. This bond ensured that the mechanical properties tensile and flexural strength were maintained and creep resistance improved. Compared to the unmodified matrix, notched impact strength was also improved.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	1
Kurzfassung	3
Short Summary	4
Inhaltsverzeichnis.....	5
Wiederkehrende Abkürzungen.....	7
Formelzeichen.....	9
1. Einleitung	10
2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik	13
3.1 Polypropylen.....	13
3.2 Mikrohohlglaskugeln	14
3.2.1 Herstellung	15
3.2.2 Eigenschaften der MHGK.....	20
3.3 Eigenschaften von MHGK-gefüllten Polymerwerkstoffen	24
3.3.1 Dichte	24
3.3.2 Wärmeleitfähigkeit	26
3.3.3 Dielektrische Konstante.....	28
3.3.4 Mechanische Eigenschaften	29
3.3.5 Zusammenfassung.....	33
3.4 Einfluss einer Funktionalisierung.....	34
3.4.1 Haftvermittler	35
3.4.2 Silanisierung.....	40
3.4.3 Zusammenfassung.....	45
3. Motivation und Zielsetzung.....	46
4. Materialien	51
4.1 Polypropylen und Haftvermittler	51
4.2 Mikrohohlglaskugeln	51
4.3 Silane	54
5 Experimentelle Methoden	56
5.1 Funktionalisierung der MHGK	56
5.2 Herstellung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe.....	56
5.2.1 Compoundierung	56
5.2.2 Spritzguss.....	59
5.3 Charakterisierungsmethoden.....	60
6 Ergebnisse und Diskussion	74
6.1 Vorversuche.....	74
6.1.1 Vorauswahl des MHGK-Types	74
6.1.2 Vorversuch mit Einsatz des Haftvermittlers.....	78
6.1.3 Vorauswahl des Silan-Gehalts	79
6.1.4 Vorauswahl des Haftvermittler-Gehalts bei 5,0 Gew.-% AMEO.....	82

6.1.5	Zusammenfassung der Vorversuche	84
6.2	Charakterisierung der silanisierten MHGK.....	85
6.2.1	Ninhydrin-Test	85
6.2.2	Spektroskopische Untersuchung.....	87
6.2.3	Temperaturstabilität der Silanisierung	93
6.2.4	Einfluss der Silanisierung auf die Dichte	95
6.2.5	Einfluss der Silanisierung auf die spezifische Oberfläche (BET).....	95
6.3	Herstellung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe.....	97
6.4	Charakterisierung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe	100
6.4.1	Dispergiertgüte und Anbindung der MHGK an die PP-Matrix	100
6.4.2	Dichte	104
6.4.3	Wärmeleitfähigkeit	107
6.4.4	Thermische Eigenschaften	110
6.4.5	Mechanische Eigenschaften	112
6.4.6	Dielektrische Eigenschaften.....	130
6.4.7	Brandverhalten	135
7.	Zusammenfassung	137
8.	Summary.....	140
9.	Anhang	143
9.1	Vorversuche.....	143
9.2	Charakterisierung der Verbundwerkstoffe	147
10.	Literaturverzeichnis	167
	Lebenslauf	175
	Publikationen	177

Wiederkehrende Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
B	Bor
B ₂ O ₃	Boroxid
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Ca	Calcium
CaO	Kalziumoxid
D50	Mittlerer Partikeldurchmesser, 50 % der Partikel sind kleiner als angegebener Wert
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
E-Modul	Elastizitätsmodul
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
EPS	Expandiertes Polystyrol
Gew.-%	Gewichtsprozent
HDPE	High Density Polyethylen
HIPP	High Impact Polypropylen
LDPE	Low Density Polyethylen
LOI	Limiting Oxygen Index, Sauerstoffindex
MAH	Maleinsäureanhydrid
MgO	Magnesiumoxid
MHGK	Mikrohohlgaskugeln
MnO ₂	Manganoxid
N/N ₂	Stickstoff
Na	Natrium
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfid
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
O/O ₂	Sauerstoff
OH	Hydroxy-Gruppen
P ₂ V ₅	Phosphoroxid
PE	Polyethylen
PE-HD	High Density Polyethylen
PE-LD	Low Density Polyethylen
PE-LLD	Linear Low Density Polyethylen
PE-MD	Medium Density Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PP-g-AA	Acrylsäure-gepropftes-Polypropylen
PP-g-MAH	Maleinsäureanhydrid-gepropftes-Polpropylen
PP-MHGK-Verbundwerkstoff	Polypropylen-Mikrohohlgaskugel-Verbundwerkstoff
PS	Polystyrol
PTPA	Poly(p-Phenylen-terephthalamid)
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
RHF	Reismehl
RT	Raumtemperatur
Si	Silizium
SiC	Siliciumcarbid

SiO ₂	Siliziumoxid
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Untersuchung
TiO ₂	Titanoxid
T _m	Schmelztemperatur
TMSM	3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylat
V ₂ O ₅	Vanadiumoxid
Vol.-%	Volumenprozent
WBBs	Wasserstoffbrückenbindungen
WDVS	Wärmedämmverbundsystem
WF	Holzmehl
WLF	Wärmeleitfähigkeit
XPS	Photoelektronen-Spektroskopie
Φ	Volumenanteil an Füllstoff

Formelzeichen

Δ_{Hf}	Schmelzenthalpie	[kJ/kg]
ρ_{Probe}	Dichte der Probe	[g/cm ³]
ϵ_{MHGK}	Dielektrizitätskonstante der MHGK	
ϵ_{PP}	Dielektrizitätskonstante von PP	
$\epsilon_{Verbundwerkstoff}$	Dielektrizitätskonstante des Verbundwerkstoffes	
λ_{MHGK}	Wärmeleitfähigkeit der MHGK	[W/mK]
λ_{PP}	Wärmeleitfähigkeit von PP	[W/mK]
$\lambda_{Verbundwerkstoff}$	Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes	[W/mK]
$\rho_{Ascherückstand}$	Dichte des Ascherückstandes	[g/cm ³]
ρ_{Glas}	Dichte des verwendeten Glases	[g/cm ³]
ρ_{MHGK}	Dichte der MHGK	[g/cm ³]
ρ_{PP}	Dichte von PP	[g/cm ³]
$\rho_{Verbundwerkstoff}$	Dichte des Verbundwerkstoffes	[g/cm ³]
$\rho_{Wasser} [bei RT]$	Dichte von Wasser bei RT	[g/cm ³]
Φ_{MHGK}	Volumenanteil an MHGK	[Vol.-%]
Φ_{PP}	Volumenanteil an PP	[Vol.-%]
$m_{Ascherückstand}$	Masse des Ascherückstandes	[g]
$m_{Verbundwerkstoff \text{ nach Verbrennung}}$	Masse des Verbundwerkstoffes nach Verbrennung	[g]
$m_{Probe \text{ an Luft}}$	Masse der Probe an Luft	[g]
$m_{Probe \text{ unter Wasser}}$	Masse der Probe unter Wasser	[g]
T_m	Schmelztemperatur	[°C]
ϵ	Dielektrizitätskonstante	
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/mK]

1. Einleitung

Ein wichtiges Schlagwort, für das hohe Interesse am Einsatz von Kunststoffen ist der Leichtbau, als Schlüsseltechnologie des heutigen Zeitalters. Das Bauwesen gehört dabei mit zu den größten Abnehmern von Kunststoffen. [1] Hier steht allerdings neben dem Leichtbau speziell die Wärmedämmeigenschaft des Bauteils im Fokus. Ein wichtiges Kriterium bei der Bewertung dabei sind die Wärmeleitfähigkeiten der eingesetzten Materialien. Niedrige Wärmeleitfähigkeiten erlauben nicht nur einen verbesserten Wärmeschutz, sondern auch Materialeinsparungen durch die Möglichkeit einer reduzierten Dämmdicke, was sich wiederum in zusätzlichen Kosteneinsparungen widerspiegelt [2]. Typische Wärmeleitfähigkeiten von Dämmstoffen befinden sich in einem Bereich von $\lambda \leq 0,05 \text{ W/mK}$. [3] Neben organischen (Holzfasern, Kork, Stroh) und mineralischen Dämmstoffen (Glaswolle, Perlit, Schaumglas) wird immer mehr auf synthetische Dämmstoffe, also Kunststoffe, gesetzt, da diese neben ihrer geringen Dichte auch geringe Wärmeleitfähigkeiten aufweisen (Abbildung 1) [2]. Weitere Gründe für den Einsatz von Kunststoffen neben den geringen Wärmeleitfähigkeiten und der hohen Wärmespeicherkapazität, sind zudem Langlebigkeit, geringerer Preis sowie ihre leichte Verarbeitbarkeit. [4] Sie werden deshalb nicht nur als Dämmstoffe sondern auch für Dichtungsbahnen, Bindemittel, Befestigungssysteme (Dübel), Rohrleitungen und vieles mehr eingesetzt [5]. Für den Einsatz als Dämmstoff wird überwiegend geschäumtes Polystyrol (EPS = Expandiertes Polystyrol), welches bereits einen Marktanteil von 30 % besitzt, eingesetzt. [2,6]

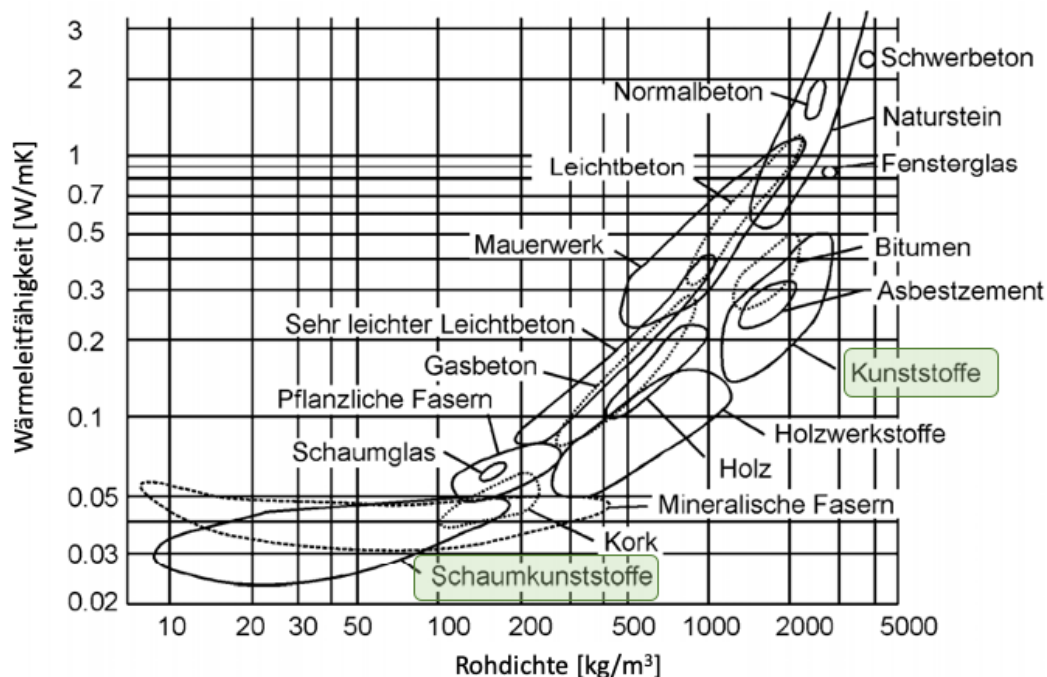


Abbildung 1 Wärmeleitfähigkeiten in Abhängigkeit der Rohdichte verschiedener Materialien [7].

Für die Dämmung von Gebäudewänden werden die eingesetzten EPS-Hartschaumplatten mit der Hauswand einerseits verklebt und zusätzlich mit Polymer-Schraubdübel befestigt, um eine optimale Haftung der Dämmplatten an der Hauswand zu gewährleisten (Abbildung 2, links). Bei diesem sogenannten Wärmedämmverbundsystem (WDVS) treten jedoch aufgrund unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Materialien, verschiedene Wärmeleitungen speziell beim Befestigungssystem der Dämmplatten auf. [8] EPS besitzt, je nach Dichte, eine Wärmeleitfähigkeit von $0,032 - 0,04 \text{ W/mK}$. [2,9] Polypropylen (PP), aus welchem der Schraubdübel hergestellt wird, besitzt hingegen eine höhere Wärmeleitfähigkeit von $0,2 \text{ W/mK}$. [10] Aufgrund dieses Unterschiedes in den Wärmeleitfähigkeiten entstehen Wärmebrücken, d.h. in einem bestimmten Bereich des Bauteils gibt es eine höhere Wärmeleitung als im angrenzenden Bereich [8]. Somit tritt ein Temperaturunterschied zwischen Außen- und Innenwand auf, da die Wärme schneller an der Wärmebrücke abtransportiert werden kann, d.h. die Transmissionswärmeverluste sind höher als in der Umgebung [11]. Die Folge dessen ist, dass sich Kondenswasser bildet, was sich wiederum an Algen- und Schimmelbildung an der Hausaußenwand zeigt (Abbildung 2, rechts) [8,11,12]. Deswegen ist man in der Entwicklung neuer Materialien stets auf der Suche nach einer geeigneten Kombination aus Werkstoffen, die eine angepasste Wärmeleitfähigkeiten haben um so die Entstehung von Wärmebrücken zu verhindern oder zumindest zu reduzieren.



Abbildung 2 Aufbau eines Wärmedämmverbundsystemes (WDVS) einer Hauswand (links) [13] und der sichtbaren Auswirkungen der Wärmebrücken auf die Fassade (rechts) [14].

Ein Lösungsansatz, mit welchem sich diese Arbeit beschäftigt, ist es die Wärmeleitfähigkeiten beider Komponenten mittels eines passenden Füllstoffes für den Polymerdübel anzupassen. Übliche Additive für Kunststoffe sind Flammschutzmittel, Stabilisatoren, Farbmittel, Weichmacher sowie Füllstoffe zur Steigerung der elektrischen oder thermischen Eigenschaften. Die bekannten Additive weisen jedoch höhere Dichten als auch Wärmeleitfähigkeiten auf als Polypropylen (PP). Anders Mikrohohlglaskugeln (MHGK) – diese besitzen, als anorganischer Füllstoff, sowohl eine geringere Dichte als auch Wärmeleitfähigkeit.

Allerdings können beim Einsatz von Füllstoffen Änderungen weiterer Eigenschaften wie Verarbeitung oder, speziell bei sphärischen Füllstoffen, der mechanischen Eigenschaften auftreten. In dieser Arbeit soll deshalb zunächst untersucht werden, inwieweit eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit von PP durch den Einsatz von MHGK möglich ist. Da die PP-Dübel ihre mechanischen Kennwerte beibehalten müssen, um die Stabilität der Dämmplatten an der Hauswand zu gewährleisten, sollen zusätzlich die Eigenschaftsänderungen der mechanischen Kennwerte betrachtet werden.

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

3.1 Polypropylen

Polypropylen (PP), als teilkristalliner Kunststoff, ist der wichtigste Kunststoff weltweit. PP wird durch die Kettenpolymerisation von Propen synthetisiert und zählt zu den Thermoplasten, d. h. es lässt sich unter Wärmeeinwirkung aufschmelzen und verarbeiten. Zu den Eigenschaften von PP zählen hohe Festigkeit, Härte, geringe Dichte und Einsetzbarkeit bis zu einer Temperatur von kurzzeitig 150 °C (100 °C Dauergebrauchstemperatur [15]). [16] Die Molekülstruktur von PP ist Abbildung 3 zu entnehmen. Je nach Polymerisation, mittels Ziegler-Natta-Katalysatoren oder metallocenbasierten Katalysatoren, kann PP in drei verschiedenen Taktizitäten auftreten: ataktisch, isotaktisch oder syndiotaktisch (Abbildung 3) [10]. Durch die Anordnung der Seitengruppe wird die kristalline Struktur bestimmt. Isotaktisches und syndiotaktisches PP sind teilkristallin und bilden helikale Strukturen aus, wohingegen ataktisches PP aufgrund seiner ungeordneten Struktur amorph ist. Man spricht bei den kristallinen Polymertypen von teilkristallin, da aufgrund der Verschlaufungen der Molekülketten keine komplett kristallinen Strukturen ausgebildet werden können und somit neben kristallinen auch amorphe Bereiche vorliegen [10,17–19]. Die Kristallinität bei technischen Anwendungen liegt dabei zwischen 40 und 70 % [17,20].

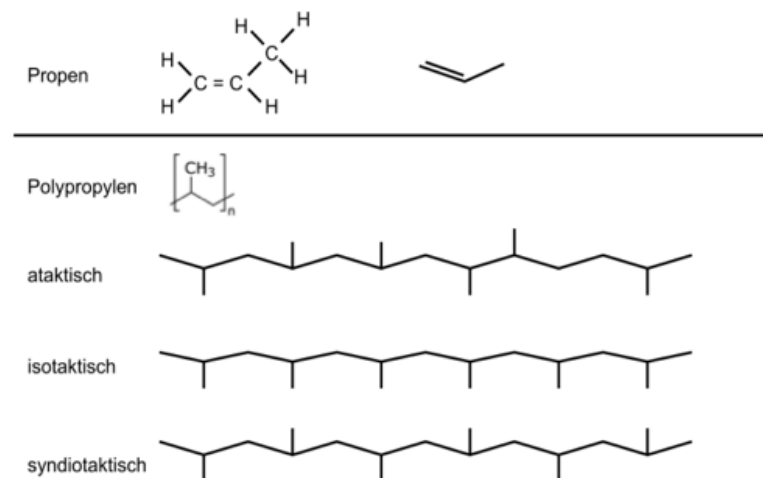


Abbildung 3 Molekülstruktur von Polypropylen sowie dessen ataktische, isotaktische und syndiotaktische Anordnung der Seitengruppen.

PP besitzt eine geringe Dichte (zwischen 0,90 und 0,92 g/cm³ [20]) sowie einen E-Modul von 1400 – 1500 MPa. [10] Aufgrund seines geringen Preises (0,81 €/kg Stand: Januar 2020 [21]) und seiner guten Recyclingfähigkeit sowie Chemikalienbeständigkeit ist es für den Einsatz in konstruktiven Anwendungen geeignet und wird bereits für viele Massenanwendungen (Maschinen- und Fahrzeugbau, Elektrotechnik, Bauwesen, Verpackungssektor, Textil) eingesetzt [10,15–17,22–24]. Dies rührt daher, da sich PP leicht mittels Extrusionsverfahren (Platten, Folien, etc.) und Spritzgussverfahren verarbeiten lässt. Durch weitere unterschiedliche

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Verarbeitungsmöglichkeiten, wie Schäumen und Schmelzspinnverfahren von Fasern, kann somit ein großes Einsatzgebiet für PP erreicht werden. [25]

Trotz des bereits groß gefächerten Einsatzgebietes von reinem PP, gibt es noch zahlreiche Wege, das Eigenschaftsprofil von PP zu erweitern, damit es neuen Anwendungsgebieten gerecht werden kann [10]. Neben dem Schäumen, um die Dichte von PP weiter zu reduzieren, können viele verschiedene Additive und Verstärkungsmaterialien wie Glasfasern, Glimmer, Talkum, Glaskugeln, Kreide, Aluminiumoxid, Kalziumcarbonat sowie Gewebe, Matten und Vliese für PP eingesetzt werden. Faserartige Additive dienen einerseits dazu, die mechanischen Eigenschaften zu erhöhen und gleichzeitig ebenfalls einen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften zu nehmen. [16,26–29] Talkum, Kreide und Kalziumcarbonat werden als sehr preiswerte Alternative häufig als Streckmittel eingesetzt, um die Materialkosten zu reduzieren. Weitere Additive, wie zum Beispiel Magnesiumhydroxid, dienen dafür den Flammenschutz zu erhöhen. [10]

3.2 Mikrohohlglaskugeln

Mikrohohlglaskugeln (MHGK) sind dünnwandige, hohle Kugeln aus Glas. Bei der Einarbeitung von „hollow particles“, also hohlen Partikel, in ein Polymer spricht man auch von „Syntactic Foams“. Vorteil gegenüber den „richtigen“ offenen und geschlossenen Zellschäumen ist, dass die geschlossene Struktur bei den Syntactic Foams höhere mechanische Eigenschaften mit sich bringt und zudem eine geringere Wasserabsorption aufweist [30–38].

Marktführende MHGK als Füllstoff für Polymere bestehen aus alkaliarmen Borosilikatglas (Abbildung 4). Diese sind in Größenordnungen von 15 bis 65 μm (D_{50} = Mittlerer Partikeldurchmesser) erhältlich und ihre Wandstärken betragen je nach Kugeltyp 0,5 – 2,9 μm . [39] MHGK überzeugen mit geringen Dichten, geringen Wärmeleitfähigkeiten, geringen Wärmekapazitäten sowie einer geringen Dielektrizitätskonstante. Des Weiteren sind sie wasserbeständig, temperaturstabil (bis ca. 860 °C) und chemikalienresistent. Aufgrund ihres weißen Erscheinungsbildes sind sie auch für Anwendungen geeignet, in denen die Reflexionseigenschaften eine wichtige Rolle spielen (z. B. Wandfarben). Durch das Aspektverhältnis von 1 (Kugelgeometrie) lassen sich MHGK zudem noch einfach verarbeiten. [40]

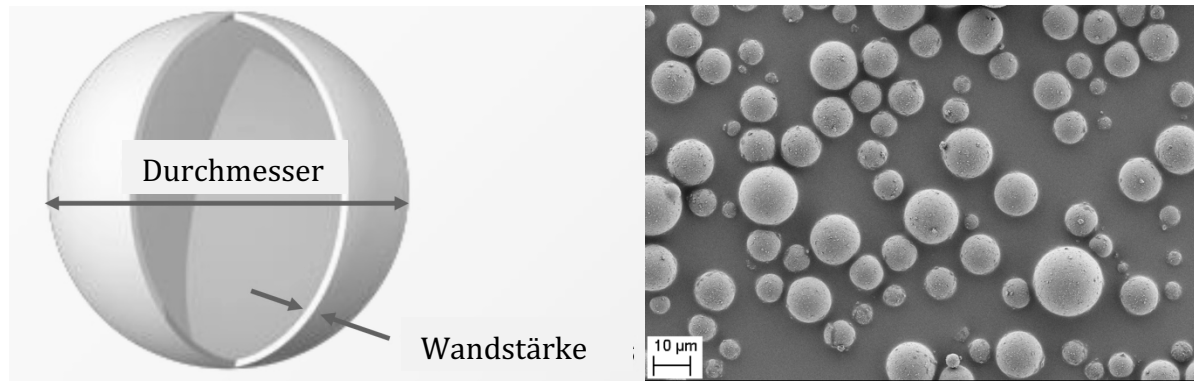


Abbildung 4 links: Skizze einer Mikrohohlglaskugel [40],
rechts: FE-REM-Aufnahme von Mikrohohlglaskugeln.

3.2.1 Herstellung

Die ersten Mikrohohlglaskugeln wurden Ende der 1950er Jahre mit einem Sol-Gel-Verfahren gewonnen. Diese hatten eine Größe von 20 – 200 µm mit einer Wandstärke von 0,5 – 2,0 µm und besaßen eine Dichte von 0,08 – 0,7 g/cm³. [39] Die Druckfestigkeiten der verschiedenen Glashohlkugeln lagen damals bei maximal 15 MPa. [41] Für die Synthese, welcher ein mehrstufiger Prozess war, wurde zunächst eine wässrige Lösung aus alkalischem Silikat, Zusatzstoffen wie Borsäure oder Urea und Treibmittel hergestellt. Diese Lösung wurde anschließend über ein Sprühtrocknungsverfahren als Tröpfchen einer Trocknungstemperatur ausgesetzt. Das flüchtige Lösungsmittel verdampft ab einer bestimmten Temperatur und zeitgleich reagiert das Treibmittel unter Bildung eines Gases. Das entstehende Gas wird von dem weiteren Medium (Glas) eingeschlossen und verhindert das Zusammenfallen der Partikelwände unter dem Atmosphärendruck. So entstehen thermodynamisch bedingt hohle Glaskugeln. Anschließend wurden die resultierenden MHGK mit einer sauren Lösung chemisch behandelt, um überschüssige basische Komponenten zu entfernen. Durch anschließendes Waschen in Wasser und Trocknen konnten so die fertigen MHGK erhalten werden. [39,42,43]

Das Verfahren zur Herstellung der MHGK sowie die chemische Zusammensetzung des verwendeten Glases wurden in den darauffolgenden Jahren stets weiterentwickelt, um das Herstellungsverfahren und die Qualität der Hohlglaskugeln zu erweitern [39]. Weitere Entwicklungen zur Herstellung von Hohlglaskugeln sind deshalb bereits mehrfach patentiert worden. [39,42,44–53] Heutzutage werden MHGK zum einen über ein sogenanntes Sprühverfahren, das sowohl horizontal oder vertikal verlaufen kann als auch über ein Aufschmelzverfahren mittels Beflammung hergestellt. Die jeweiligen verfahrensspezifischen Besonderheiten werden im nachfolgenden Teil der Arbeit detaillierter erklärt. Der Vorteil der heutigen Verfahren liegt darin, dass aufgrund der bereits vorher definierten chemischen Zusammensetzung des Glaspulvers, kein weiterer Behandlungsschritt der entstandenen MHGK notwendig ist. Somit werden auch die durch die Zusammensetzung des Glases gegebenen

Eigenschaften der MHGK erhalten. [10,29] Des Weiteren können die heutigen Verfahren sowohl im Batch- als auch im kontinuierlichen Verfahren ausgeführt werden [47].

Aufschmelzverfahren

Das Aufschmelzverfahren (Abbildung 5), welches vom Marktführer zur Herstellung von MHGK verwendet wird, beruht auf dem Prozess, dass ein gemahlenes Glaspulver, welches ein geeignetes Blähmittel bzw. Treibmittel enthält, durch Beflammung auf eine bestimmte Temperatur erhitzt wird und so das Glas zu erweichen beginnt. Das Treibmittel wird bei dieser Temperatur entweder zu einem Gas oder erzeugt ein Gas wodurch das Glaspulver expandiert und so aus thermodynamischen Gründen MHGK gebildet werden: [45]

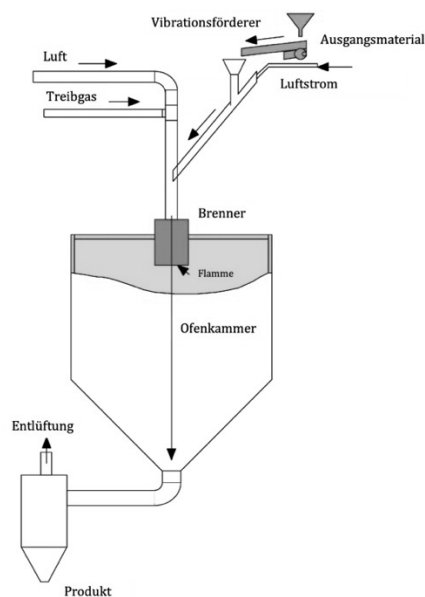


Abbildung 5 Beispiel eines Flussdiagrammes zur Herstellung von Mikrogaskugeln über das Aufschmelzverfahren. [52]

Zunächst wird über einen Feed das Ausgangsmaterial (Glaspulver) mit einem chemischen Treibmittel, mittels eines Luftstroms in einen Ofen mit verschiedenen Heizzonen geführt. Es kann eigentlich jedes Treibgas für die Fluidisierung verwendet werden, wie zum Beispiel Helium, Argon oder Stickstoff. Allerdings wird aus Kostengründen meist getrocknete Umgebungsluft bevorzugt. Bei bestimmten Glassorten wird eher ein sauerstoffarmes oder sauerstoffreiches Gas verwendet, um Einfluss auf die Glas-Redox-Reaktion zu nehmen oder um organische Komponenten, welche sich im Ausgangsmaterial befinden, zu verbrennen. Durch die Schwerkraft des Glaspulvers wird dieses mittels des Treibgases durch die verschiedenen Heizzonen geleitet und langsam erhitzt bis es ausreichend aufgeschmolzen ist. Neben der Schwerkraft kann auch über verschiedene Druckdifferenzen im Ofen oder durch einen zusätzlichen Luftstrom die Verweilzeit des Glaspulvers beeinflusst werden. Dabei sollte die absolute Druckdifferenz jedoch höchstens 10 kPa betragen. Auch die Geschwindigkeit des Luftstroms sollte vorzugsweise zwischen 0,5 bis 5,0 m/s. Da lange Verweilzeiten problematisch wegen Überhitzung sind, können zu kurze Verweilzeiten

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

ebenfalls Probleme mit sich bringen, da gegebenenfalls nicht ausreichend Zeit zur Kugelformung gegeben ist. Deshalb muss je nach Aufbau des Ofens (Länge, Heizzonen) und Glassorte die Verweilzeit an das System angepasst werden. [45]

Um die Effizienz des Herstellungsprozesses zu verbessern, ist eine gleichmäßige Wärmeübertragung des Ofens und eine passende Zusammensetzung des Ausgangsmaterials erforderlich. Wichtig bei der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials ist dabei, dass eine Vielzahl feiner Partikel (Durchmesser nicht bekannt) vorliegen, was zum Beispiel durch vorheriges Mahlen des Glaspulvers erreicht werden kann. Dies hat zur Folge, dass das Glas aufgrund der Trennung der einzelnen Partikel gleichmäßiger erhitzt werden und im Anschluss expandiert werden kann. So können gleichförmigere Größen und Wandstärken erzeugt und Defekte reduziert werden. Auch wird das Ausgangsmaterial vor dem Eintritt in den Ofen vorgewärmt um so die Verweilzeit des Glaspulvers bis zum Erreichen der Verformungstemperatur zu reduzieren. Dadurch kann zum einen die Anzahl der Heizzonen aber auch die Länge des Ofens minimiert werden, ohne jedoch die Effizienz des Prozesses oder die Qualität der MHGK zu beeinträchtigen. [45]

Die Formgebungstemperatur ist dann erreicht, wenn sich das Glaspulver plastisch zu verformen und fließen beginnt. Diese Temperatur liegt je nach Glassorte zwischen 700 und 1450 °C. Die Schmelzviskosität des Glases liegt dabei zwischen 10 und 1000 Pa-s. Das Treibmittel wird vorzugsweise dann durch Temperatur aktiviert, nachdem das Glaspulver erweicht ist und sich so MHGK aus Glas formen können. [45]

Um eine Überhitzung, welche die MHGK brechen lassen würden, zu vermeiden und so die Endstruktur zu erhalten, befindet sich nach dem Bereich der Formgebungstemperatur ein Temperaturabfall. Mittels Kühlluft kann eine Abkühlung der MHGK auf eine Temperatur unter 100 °C (vorzugsweise 80 °C) erzielt werden. [45]

Der exakte Herstellungsprozess, dessen Parameter sowie die Zusammensetzung des eingesetzten Glases, sind aus Gründen der Geheimhaltung und des Wettbewerbs nur im Rahmen des Patentes [45] einzusehen.

Sprühverfahren

Als weiteres Verfahren gibt es noch das Sprühverfahren (Abbildung 6). Dieses kann sowohl vertikal als auch horizontal ausgeführt werden. Allgemein bleiben die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse, wie sie oben beschrieben wurden, gleich. Der Unterschied liegt nur im Aufbau der Prozessanlage. Bei diesem Verfahren wird das Ausgangsmaterial unter Zugabe eines Treibmittels zunächst in einem Ofen aufgeschmolzen. Anschließend wird die Glasschmelze mittels einer Düse in einen Ofen, welcher verschiedenen Heizzonen besitzt, versprüht, wo aufgrund der dadurch auftretenden Temperaturerhöhung die Viskosität der Teilchen absinkt und somit durch die Veränderung der Oberflächenspannung aus kleinen Glastropfen, Glaskugeln

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

entstehen. Ab der Aktivierungstemperatur des eingesetzten Treibmittels werden durch das Ausgasen des entstehenden Gases die Glaskugeln expandiert. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur steigt so der Gasdruck im Inneren der Kugeln, was zu einem Wachstum dieser führt. So können je nach Prozessbedingungen und Glaszusammensetzung unterschiedliche Größen und Wandstärken erzeugt werden. Damit das Endprodukt erhalten bleibt, findet auch bei diesem Prozess ein schnelles Abkühlen am Ende des Ofens statt. [47,54] Auch bei diesem Verfahren ist eine Offenlegung der Details nicht möglich.

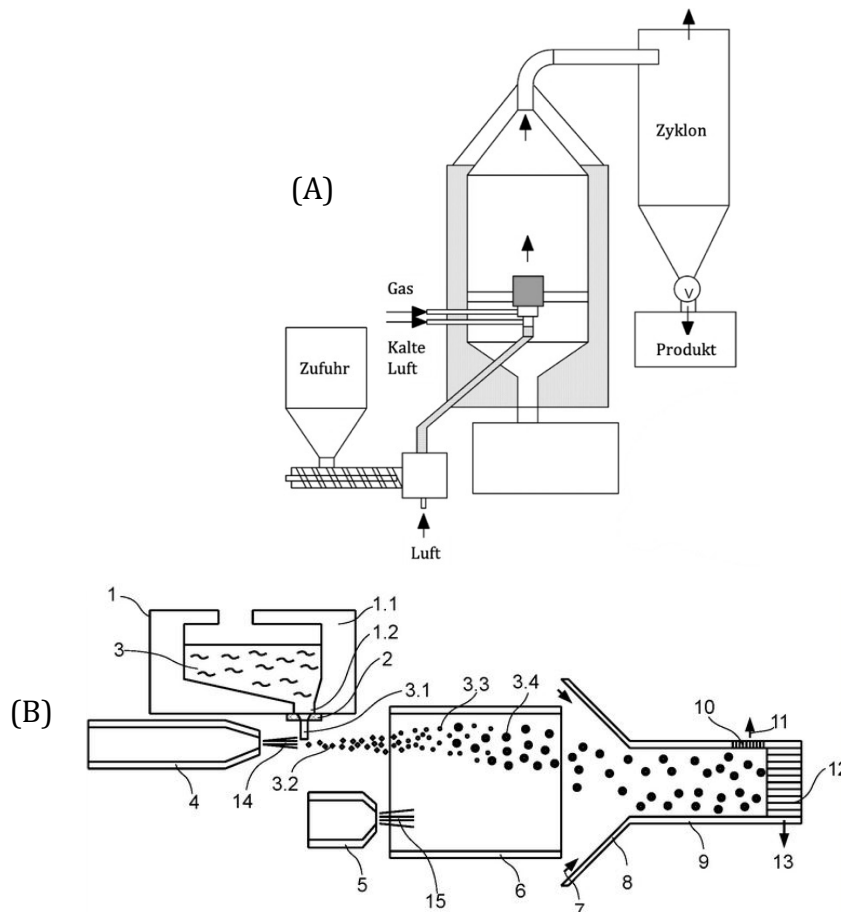


Abbildung 6 Beispiel eines Flussdiagrammes [48] zu Herstellung von Mikrogaskugeln über ein vertikales (A) und horizontales (B) Sprühverfahren

- 1) Aufschmelzvorrichtung, 1.1) Isolierung, 1.2) Ablassöffnung, 2) Düsenplatte, 3) Glasschmelze, 3.1) Glasstrang, 3.2) Glaspratikel, 3.3) Mikromassivkugeln, 3.4) Mikrohohlglaskugeln,
- 4) Hochdruck-Heißgasdüse, 5) Transportgasdüse, 6) Expansionskanal, 7) Kühlluft;
- 8) Kühllufttrichter, 9) Austragskanal, 10) Sieb, 11) Abluft, 12) Zellenradschleuse, 13) Austrag der MHGK, 14) Heißgas, 15) Transportgas.

Allgemein

Entscheidende Parameter bei der Herstellung von MHGK sind, neben Gasstrom, Treibgas, Druck, Temperatur(-gradient) und Viskosität der Glasschmelze vorallem die Glaszusammensetzung. Bei der Zusammensetzung kommt es auf das Verhältnis der einzelnen Komponenten

zueinander an, da diese bestimmten Funktionen im Glassystem übernehmen. In Tabelle 1 ist eine typische Glaszusammensetzung bei der Herstellung der MHGK aufgelistet.

Tabelle 1 Typische Glaszusammensetzung für die Herstellung von MHGK. [45]

Oxid	Gewichtsanteil [%]
SiO₂	50-90
Alkali-Metall-Oxide	2-20
B₂O₃	1-30
Sulfate (Na₂SO₄)	0,005-0,5
Zweiwertige Metalloxide (z. B. CaO, MgO)	0-25
Dreiwertige Metalloxide (z. B. Al₂O₃)	0-20
Vierwertige Metalloxide (z. B. TiO₂, MnO₂...)	0-10
Fünfwertige Metalloxide (z. B. P₂O₅, V₂O₅)	0-10
Fluoride	0-5

Bei MHGK aus Borosilikatglas sind die Hauptbestandteile Siliziumdioxid (SiO₂), welches als Netzwerkbildner fungiert und Boroxid (B₂O₃), welches zwar ebenfalls als Netzwerkbildner dient, jedoch auch eingesetzt wird, um das Glas chemisch resistent zu machen sowie die mechanische Stabilität zu erhöhen. Borosilikatglas wird im technischen Bereich oft wegen seiner sehr guten Temperaturwechselbeständigkeit (Thermoschock-beständigkeit 280 K [55]) und chemischen Resistenz eingesetzt. Der Erweichungspunkt liegt über dem Standard Kalk-Natron-Glas bei ca. 820 °C. Die Dichte liegt bei Standard-Borosilikatglas je nach Zusammensetzung bei 2,2 bis 2,5 g/cm³ und der E-Modul bei ca. 63-65 GPa. Die Druckfestigkeit befindet sich in einem Größenbereich von ca. 1200 MPa, die Biegefestigkeit bei ca. 55 MPa. [55]

Neben SiO₂ und B₂O₃ als Netzwerkbildner, werden weitere Oxide für die Glasstruktur eingesetzt. Natriumoxid (Na₂O) ist ein Netzwerkmodifizierer und wird entweder zugeführt oder entsteht durch die chemische Reaktion des eingesetzten Treibmittels Natriumsulfat (Na₂SO₄). Kalziumoxid (CaO) ist ein Zwischenoxid und dient der Stabilisierung des Glases d. h. es erhöht den E-Modul des Glases und so die Druckfestigkeit der MHGK. Aus demselben Grund kann auch Aluminiumoxid (Al₂O₃) der Glaszusammensetzung beigemischt werden. Titandioxid (TiO₂) kann

entweder zur Reduzierung der Oberflächenspannung der Glasschmelze oder als Farbpigment eingesetzt werden. [47,49,50,56–59]

3.2.2 Eigenschaften der MHGK

In diesem Abschnitt werden kurz die Eigenschaften der Mikrohohlglaskugeln, welche hauptsächlich von Größe und Wandstärke abhängen, beschrieben. Diese sind, bedingt durch das Interesse dieser Arbeit, die Dichte, die Wärmeleitfähigkeit, die Druckfestigkeit sowie dielektrischen Eigenschaften [60].

Dichte

Die Dichte spielt im Bereich der Füllstoffe eine zentrale Rolle. Vor allem bei Polymeren ist es schwierig, einen Füllstoff zu finden, der eine geringere Dichte aufweist, als das Polymer selbst. Hier punkten die MHGK als anorganischer Füllstoff. Standard-Borosilikatglas besitzt eine Dichte von $2,54 \text{ g/cm}^3$ [60]. Aufgrund der Glashohlkugelgeometrie liegt die Dichte von MHGK allerdings weit darunter, zwischen $0,125$ und $0,60 \text{ g/cm}^3$, je nach Kugeltyp (des Herstellers 3M) [61]. Also somit auch unter der Dichte von Polymeren, was MHGK als Leichtfüllstoff für die Polymerindustrie interessant macht. In Abbildung 7 ist zu sehen, was eine geringe Dichte für Auswirkungen auf das Volumen hat. Somit lässt sich, im Vergleich zu Talkum, mit dem gleichen Gewicht an MHGK, eine deutlich höherer Volumenanteil in die Matrix einarbeiten [60].

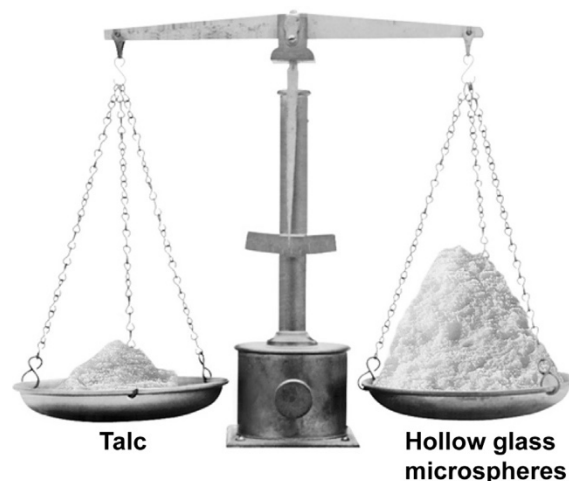


Abbildung 7 Gleiches Gewicht von Talkum (typischer Polymerfüllstoff, Dichte: $2,6 - 2,8 \text{ g/cm}^3$) und MHGK, um den signifikanten Unterschied im Volumen zu demonstrieren [60].

Wärmeleitfähigkeit

Neben geringen Dichten bedingt durch die Hohlkugelgeometrie, besitzen MHGK deshalb auch geringe Wärmeleitfähigkeiten (berechnet aus dem Maxwell-Modell). Diese sind ebenfalls von der Größe des Hohlraumvolumens und Wandstärke abhängig und liegen je nach MHGK-Typ zwischen 0,047 und 0,2 W/mK (des Herstellers 3M). Die Auftragung der Wärmeleitfähigkeiten bei Raumtemperatur gegen die Dichten der einzelnen MHGK-Typen zeigt eine lineare Abhängigkeit beider Eigenschaften zueinander (Abbildung 8). [60,61]

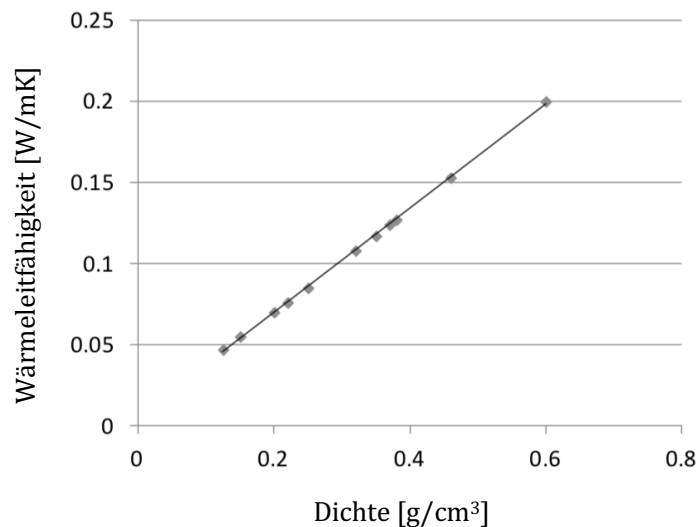


Abbildung 8 Lineare Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der MHGK von der Dichte [60].

Druckfestigkeit

Neben der Dichte und Wärmeleitfähigkeit ist bei den MHGK, die bei der Einarbeitung in eine Polymer-Matrix einem Compoundierungs- und Spritzgussprozess durchlaufen, ebenfalls die (Druck-)Festigkeit eine wichtige Größe. Hier sind sie nämlich teilweise hohen Scherkräften ausgesetzt, denen sie standhalten müssen. Nur wenn so viele MHGK wie möglich den Verarbeitungsprozess überleben, kann auch eine maximale Eigenschaftsänderung der Matrix erreicht werden. Die Druckfestigkeiten der MHGK, welche zum einen von der Größe der Kugeln und zum anderen von den Wandstärken abhängig sind, liegen je nach Kugeltyp, zwischen 250 und 28000 Psi (ca. 1,5 - 200 MPa, des Herstellers 3M). [61] Somit ist nicht jeder Kugeltyp für jeden Verarbeitungsprozess geeignet. Kugeln mit einer geringen Druckfestigkeit werden deshalb oft in Pasten verarbeitet, da hier im Gegensatz zum Spritzguss keine hohen Scherkräfte bei der Verarbeitung auftreten. Mit einer höheren Druckfestigkeit geht jedoch der Verlust der geringen Dichte einher, da die Wandstärke dicker ist und somit der Hohlraum, kleiner (Abbildung 9). Hier ist man jedoch stets in der Entwicklung neuer MHGK die trotz hoher Druckfestigkeit eine geringe Dichte aufweisen. [60]

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

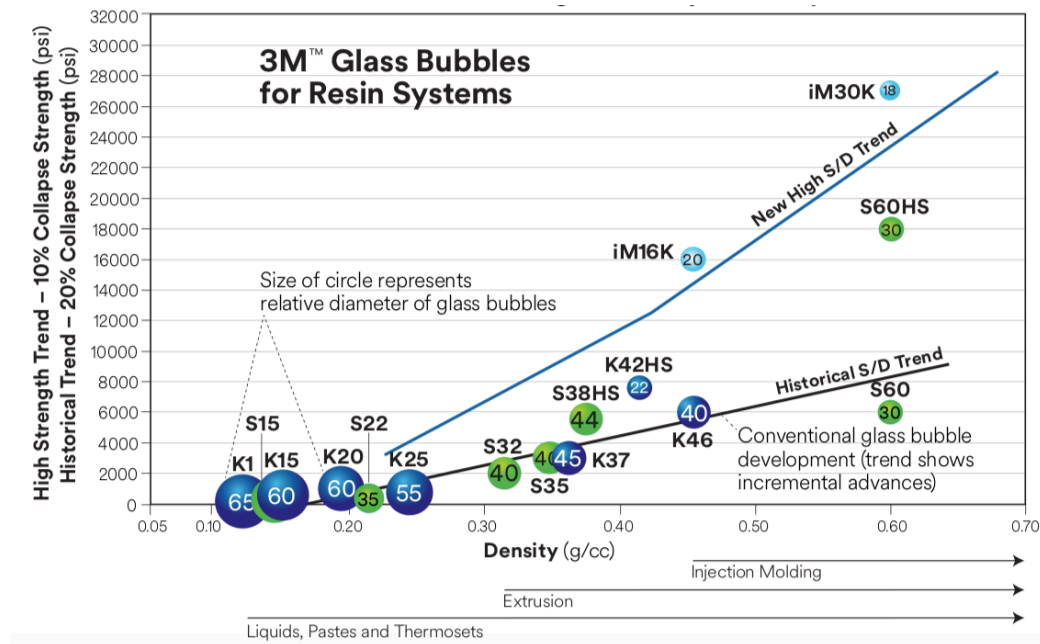


Abbildung 9 Druckfestigkeit einiger MHGK aufgetragen gegen die Dichte [62].

Mittels der Dichte der MHGK kann die Bruchrate, auch Überlebensrate genannt, nach dem Compoundieren oder Spritzguss bestimmt werden. Dies dient zur Überprüfung, ob der passende MHGK-Typ für die Verarbeitung gewählt wurde. Bei einem polymeren Werkstoff ist die Bestimmung der Überlebensrate über eine einfache Veraschung möglich, da PP als organisches Material im Gegensatz zu den MHGK (anorganisches Material) bereits bei einer Temperatur ab 450 °C vollständig zersetzt werden kann. Wird der Probekörper bei einer Temperatur von 550 °C (3 h) verbrannt, bleiben als Ascherückstand nur die MHGK bestehen. Sind viele MHGK bei dem Verarbeitungsprozess zerbrochen, finden sich viele Scherben und somit hat die Probe auch eine höhere Dichte. Grund ist der Verlust des in den MHGK befindlichen Vakuums und somit lediglich die Dichte des reinen Glases ($\rho_{\text{Glas}} = 2,54 \text{ g/cm}^3$ [60]) betrachtet. Durch die Gleichungen (2.2.2.1) und (2.2.2.2) lässt sich nach Ermittlung der Dichte des Ascherückstandes, ebenfalls über die Gas-Pyknometrie, die Überlebensrate mathematisch bestimmen. [60]

$$\text{Gewichtsprozent der MHGK} = \frac{m_{\text{Ascherückstand}}}{m_{\text{Compound vor Verbrennung}}} \cdot 100 \quad (2.2.2.1)$$

$$\text{Überlebensrate} = \left(\frac{\left(\frac{1}{\rho_{\text{MHGK}}} \right) - \left(\frac{1}{\rho_{\text{Ascherückstand}}} \right)}{\left(\frac{1}{\rho_{\text{MHGK}}} \right) - \left(\frac{1}{\rho_{\text{Glas}}} \right)} \cdot 100\% \right) \quad (2.2.2.2)$$

mit $m_{\text{Ascherückstand}} = \text{Masse des Ascherückstandes},$

$m_{\text{Compound vor Verbrennung}} = \text{Masse des Compounds vor der Verbrennung},$

$\rho_{\text{MHGK}} = \text{Dichte der MHGK}, \rho_{\text{Ascherückstand}} = \text{Dichte des Ascherückstandes},$

$\rho_{\text{Glas}} = \text{Dichte des Glases}$

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Da die Druckfestigkeit hauptsächlich von Durchmesser und Wandstärke der MHGK abhängig ist, von diesen Parametern allerdings auch die Dichte beeinflusst wird, ist es generell wichtig eine Balance zwischen Druckfestigkeit und möglichst geringer Dichte zu erreichen. Kommerziell erhältliche MHGK-Typen weisen eine Druckfestigkeit von 1,5 bis 200 MPa und eine Dichte von 0,1 bis 0,6 g/cm³ auf. Je nach Einsatzgebiet und Matrix kann daher der passende MHGK-Typ gewählt werden. [45]

Dielektrische Eigenschaften

Standard-Borosilikatglas besitzt eine Dielektrizitätskonstante ϵ von ca. 5. Da davon ausgegangen wird, dass sich im Inneren der MHGK ein Vakuum befindet und da Vakuum eine Dielektrizitätskonstante ϵ von 1,00 besitzt, ist dies eine weitere interessante Eigenschaft der MHGK. Es ergeben sich nämlich dadurch Dielektrizitätskonstanten je nach Kugeltyp von 1,20 bis 1,96 [60].

Zusammenfassung

Zusammenfassend zeigt sich, dass MHGK, als anorganischer Füllstoff, aufgrund ihrer Hohlstruktur geringere Dichten (0,125 bis 0,60 g/cm³), Wärmeleitfähigkeiten (0,047 bis 0,200 W/mK) und Dielektrizitätskonstanten (1,20 bis 1,96) als Polymere aufweisen. Somit können sie zur Reduzierung der genannten Eigenschaften für das Polymer eingesetzt werden. Je nach Kugel-Typ besitzen die MHGK unterschiedliche Druckfestigkeiten, was für die Verarbeitung entscheiden ist – angepasst an den Verarbeitungsprozess, muss somit ein geeigneter MHGK-Typ ausgewählt werden. [60]

3.3 Eigenschaften von MHGK-gefüllten Polymerwerkstoffen

In diesem Abschnitt soll auf den Einfluss der MHGK im Hinblick auf die Eigenschaften einer gefüllten Polymer-Matrix näher eingegangen werden. Im Speziellen werden dabei der Einfluss des Volumenanteils an MHGK auf die Dichte, die Wärmeleitfähigkeit, die Dielektrizitätskonstante und die mechanischen Eigenschaften betrachtet.

3.3.1 Dichte

Durch den Einsatz von MHGK kann eine Reduzierung der Dichte erfolgen, da sie im Vergleich zu weiteren Füllstoffen geringere Dichten als das Polymer selber aufweisen. Dies wurde bereits in der Literatur untersucht:

Ashton-Platton et. al. [63] beschreibt in seiner Veröffentlichung den Einfluss von drei verschiedenen Glashohlkugeln auf die Dichte einer Low Density Polyethylen (LDPE)-Matrix. Zusätzlich geht er hierbei darauf ein, dass die Verarbeitungsbedingungen der Verbundwerkstoffe eine entscheidende Rolle bei der Überlebensrate der Kugeln spielen. Es wurden jeweils 10 g LDPE-Granulat mit 5 Gew.-% verschiedener Glaskugeln vermennt und zu rechteckigen Stäben (Verbundwerkstoff 1, 2 und 3) gepresst. Glaskugel 1 ist ein Aluminiumsilikatglas, Glaskugel 2 ein Kalk-Natron-Borosilikatglas und Glaskugel 3 ein Borosilikatglas. Die Dichten der jeweiligen Komponenten sind in Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2 Dichten und berechnete Vol.-% der eingesetzten Komponenten [63].

	LDPE	Aluminiumsilikat- glas	Kalk-Natron- Borosilikatglas	Borosilikat- glas
Dichte [g/cm³]	0,93	0,17	0,15	0,16
Vol.-% bei 5 Gew.-%	-	27,35	30,98	29,02

Bei den Pressbedingungen zur Herstellung der Verbundwerkstoffe wurden folgende Parameter gewählt:

(A) 6,51 MPa, 110 °C,

(B) 3,90 MPa, 110 °C,

(C) 3,90 MPa, 120 °C.

Die erhaltenen Dichten aus den Versuchen sind in Tabelle 3 aufgelistet. [63]

Tabelle 3 Experimentelle und theoretische Dichten der Verbundwerkstoffe [63].

Verbundwerkstoff	Glashohlkugeln-Typ	Theoretische Dichte bei 5 Gew.-% MHGK [g/cm ³]	Dichte Parameter (A) [g/cm ³]	Dichte Parameter (B) [g/cm ³]	Dichte Parameter (C) [g/cm ³]
1	Aluminiumsilikatglas	0,76	0,94	0,92	0,91
2	Kalk-Natron-Borosilikatglas	0,74	0,92	0,85	0,77
3	Borosilikatglas	0,75	0,94	0,86	0,82

Ashton-Platton et. al. zeigte, dass eine Reduzierung der Dichte möglich ist, allerdings sind die Prozessbedingungen bzw. die mechanische Festigkeit der MHGK, um den Prozessbedingungen Stand zu halten, entscheidend.

Doumbia et. al. [38] zeigte ebenfalls, dass es möglich ist, die Dichte einer PP-Matrix mittels MHGK zu reduzieren. Hierfür wurde ein High Impact PP (HIPP) ($\rho = 0,885 \text{ g/cm}^3$) jeweils mit 10 Gew.-% (14,7 Vol.-%) und 20 Gew.-% (29,4 Vol.-%) MHGK ($\rho = 0,602 \text{ g/cm}^3$) mittels einem Buss-Kneter vermengt und Prüfkörper durch Spritzguss hergestellt. Von diesem Prüfkörper wurden anschließend die Dichten bestimmt und miteinander verglichen (Abbildung 10). [38]

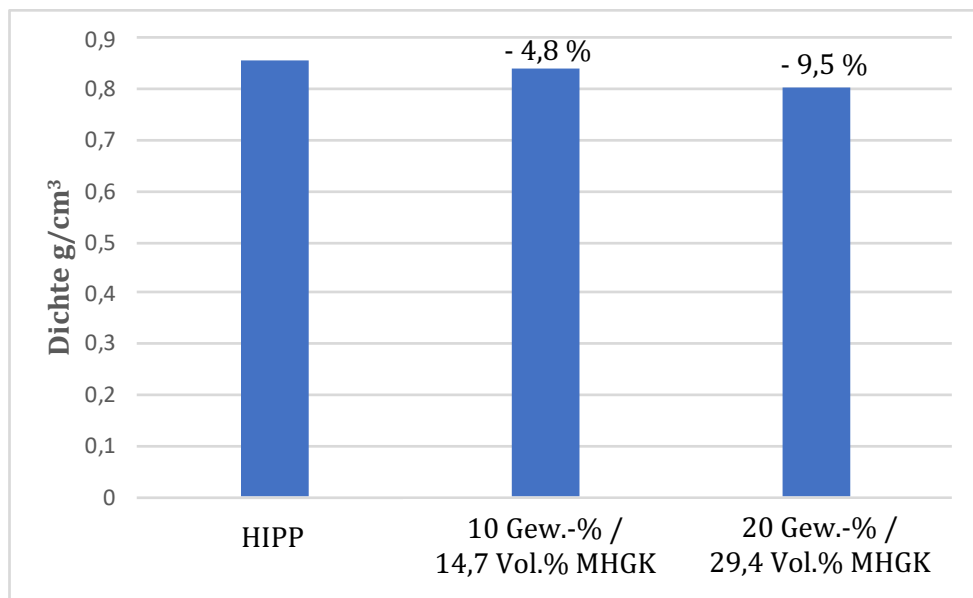


Abbildung 10 Ermittelte Werte der Dichte für verschiedene Füllgrade an MHGK in einer HIPP-Matrix. Nach [38]

Doumbia et. al. konnte durch einen Gewichtsanteil von 10 % MHGK die Dichte von $0,885 \text{ g/cm}^3$ auf $0,842 \text{ g/cm}^3$ (-4,8 %) und mit 20 % auf $0,801 \text{ g/cm}^3$ (-9,5 %) reduziert.[38]

Neben *Ashton-Platton et. al.* und *Doumbia et. al.* zeigten auch weitere Veröffentlichungen, dass eine Reduktion der Dichte durch den Einsatz von MHGK möglich ist [64–67].

3.3.2 Wärmeleitfähigkeit

Auch eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit durch den Einsatz von MHGK wurde ebenfalls bereits in der Literatur untersucht:

Liang et. al. [68–70] untersuchten und simulierten den Einfluss von zwei verschiedenen MHGK-Typen auf die Wärmeleitfähigkeit einer PP-Matrix. Die MHGK-Typen unterscheiden sich dabei in ihrem Durchmesser und demnach auch in ihrer Dichte: TK35 (D50: $35 \mu\text{m}$, $\rho = 0,68 \text{ g/cm}^3$) und TK70 (D50: $70 \mu\text{m}$, $\rho = 0,21 \text{ g/cm}^3$). Die PP-Matrix besitzt im Gegenzug dazu eine Dichte von $\rho = 0,91 \text{ g/cm}^3$. Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurden Probekörper aus PP mit 0 Vol.-%, 5 Vol.-%, 10 Vol.-% und 20 Vol.-% MHGK mittels Compoundierung in einem Doppelschneckenextruder und anschließendem Spritzgussverfahren hergestellt. Die ermittelten Werte der Wärmeleitfähigkeiten sind in Abbildung 11 graphisch dargestellt. [68–70]

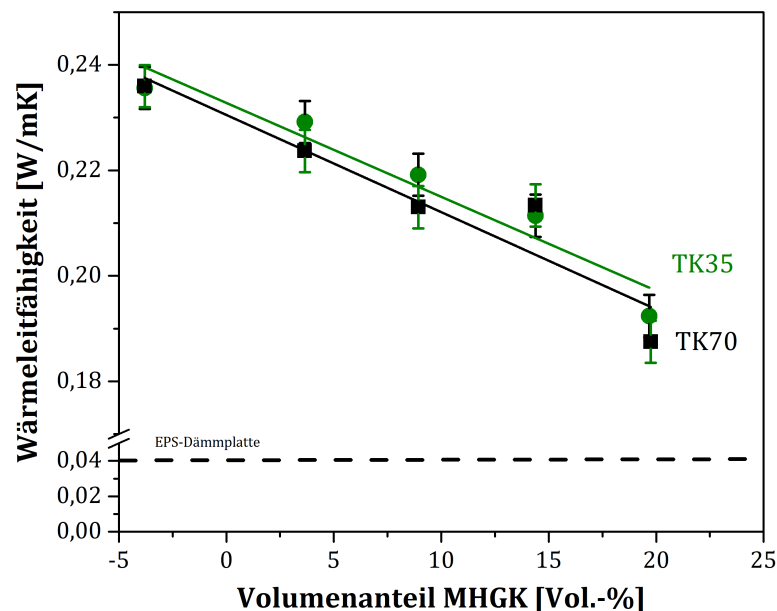


Abbildung 11 Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit und dem Volumenanteil an MHGK (TK35, TK70). Nach [68]

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Es konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Füllstoffgehalt an MHGK die Wärmeleitfähigkeit einen linearen Zusammenhang zeigt. Die Wärmeleitfähigkeit nimmt dabei mit steigendem Volumenanteil an MHGK ab. So konnte mit einem Volumenanteil von 20 % MHGK bei beiden MHGK-Typen eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit um ca. 15 % erzielt werden. Allerdings muss hier die Fehlerbetrachtung berücksichtigt werden, weshalb hier nur von einem tendenziellen Trend gesprochen werden kann. [68–70]

Auch *Yung et. al.* [32] konnten ebenfalls eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit durch den Einsatz von MHGK, für in diesem Fall einer Epoxy-Matrix, feststellen. Hier wurden MHGK mit einem D50 (mittlere Partikelgröße, 50 % der Partikel sind kleiner als der angegebene Wert) von 30 μm und einer Wärmeleitfähigkeit von $\lambda = 0,2077 \text{ W/mK}$ eingesetzt. Es wurden Probekörper mit unterschiedlichen Volumenanteil an MHGK hergestellt und die Wärmeleitfähigkeiten bestimmt. Die erhaltenen Werte sind Abbildung 12 zu entnehmen. [32]

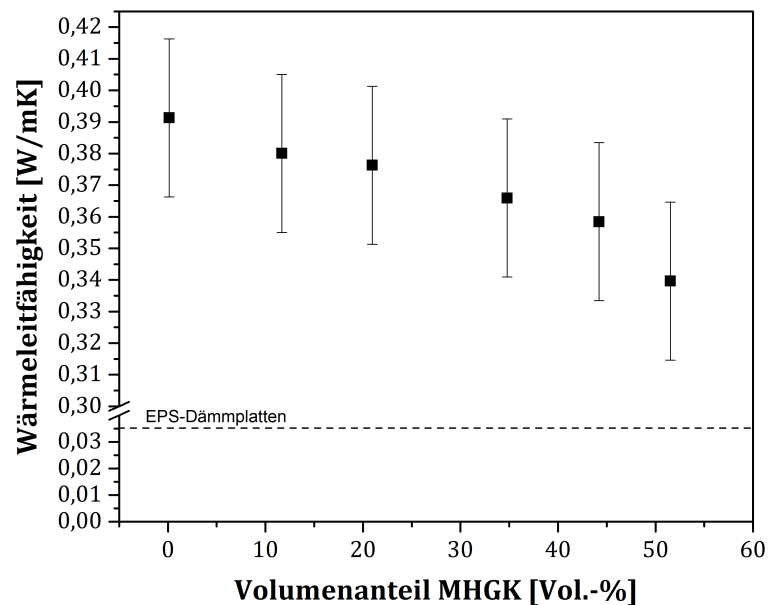


Abbildung 12 Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Volumenanteils an MHGK in einer Epoxy-Matrix. Nach [32]

Es zeigte sich, dass bei einem Volumenanteil von 50 % eine Reduzierung von 13,3 % erreichbar ist. Allerdings muss auch hier wieder die Fehlerbetrachtung berücksichtigt werden, weshalb hier eher von einer gleichbleibenden Wärmeleitfähigkeit gesprochen werden muss und es die Reduktion eher als Trend angesehen wird. [32]

Auch hier sind weitere Untersuchungen in der Literatur zu finden, die ebenfalls zeigen, dass eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit möglich ist. [71–73]

3.3.3 Dielektrische Konstante

Da MHGK neben einer geringen Dichte und Wärmeleitfähigkeit auch eine geringe Dielektrizitätskonstante (DK) aufweisen, können sie auch zur Reduktion der DK von Polymeren eingesetzt werden:

Yung et. al. [32] untersuchte die DK einer Epoxy-Matrix durch den Einfluss von MHGK. Hierfür wurden Probekörper von einer Epoxy-Matrix mit unterschiedlichen Volumenanteilen an MHGK ($D_{50} = 30 \mu\text{m}$, $\rho = 0,6 \text{ g/cm}^3$, $\varepsilon = 2$) hergestellt und die dielektrischen Eigenschaften (Dielektrizitätskonstante und Verlustfaktor) bei 1 MHz bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 13 graphisch dargestellt. [32]

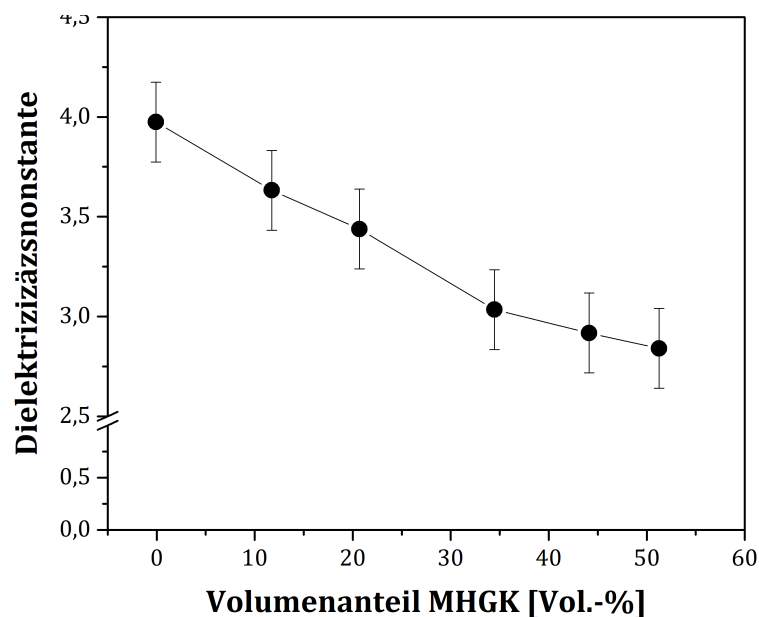


Abbildung 13 Zusammenhang der Dielektrizitätskonstante mit dem Füllstoffgehalt an MHGK in einer Epoxy-Matrix bei einer Frequenz von 1 MHz. [32]

Es zeigt sich, dass auch hier ein linearer Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und dem Volumenanteil an MHGK besteht. Die Dielektrizitätskonstante nimmt bei einer Frequenz von 1 MHz mit steigendem Füllstoffgehalt an MHGK. Auch der bestimmte Verlustfaktor zeigt dieses Verhalten.

Chen et. al. [74] untersuchte die DK bei unterschiedlichen Frequenzen (10^{-2} bis 10^6 Hz bei Raumtemperatur) von Epoxy-Verbundwerkstoffen. Hierfür wurden Verbundwerkstoffe mit steigendem Gewichtsanteil (0, 10, 20 und 30 Gew.-%) an MHGK ($D_{50} = 16 \mu\text{m}$, $\rho = 0,6 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 1,9$) hergestellt und vermessen (siehe Abbildung 14).

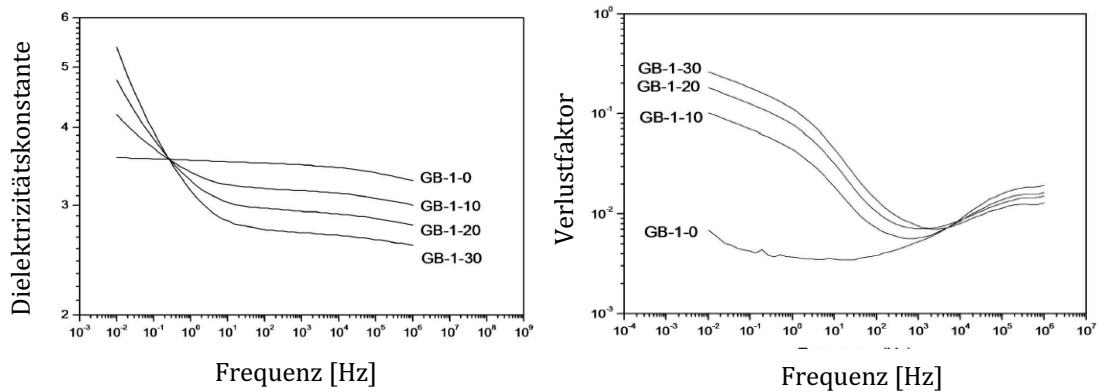


Abbildung 14 Dielektrizitätskonstante (links) und Verlustfaktor (rechts) von Epoxy-MHGK-Verbundwerkstoffen in Abhängigkeit der Frequenz. Nach [74]

Die Arbeit von *Chen et. al.* zeigt, dass auch bei verschiedenen Frequenzen die Dielektrizitätskonstante und der Verlustfaktor mit steigendem Füllstoffgehalt an MHGK reduziert werden können. [74]

3.3.4 Mechanische Eigenschaften

Elastizitätsmodul

Durch den Einsatz von MHGK kann des Elastizitätsmodul, auch E-Modul genannt, erhöht werden. Dies untersuchte *Doumbia et. al.* [38] anhand einer PP-Matrix mit unterschiedlichen Volumenanteilen an MHGK. Es wurden MHGK mit einem D50 von 16 μm und einer Dichte von $\rho = 0,6 \text{ g/cm}^3$ in unterschiedlichen Volumenanteilen (0, 15, 22, 27 Vol.-%) eingesetzt. Von den hergestellten PP-MHGK-Verbundwerkstoffen wurden anschließend Zugversuche durchgeführt um den E-Modul zu bestimmen. [38] Die resultierenden Werte sind in Abbildung 15 dargestellt.

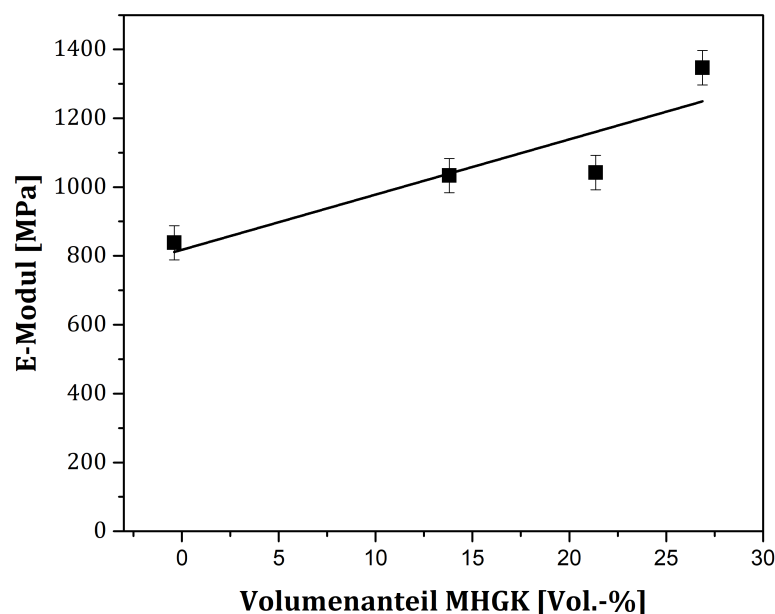


Abbildung 15 E-Modul in Abhängigkeit des Volumenanteils der MHGK in einer PP-Matrix. Nach [38]

Es zeigt sich, dass der E-Modul mit steigendem Anteil an MHGK zunimmt. Von einem Ausgangs-E-Modul von ca. 850 MPa konnte eine Erhöhung mittels einem Volumenanteil an MHGK von 27 Vol.-% auf ca. 1350 MPa erreicht werden. [38]

Zugfestigkeit

Die Zugfestigkeit, als eine weitere wichtige mechanischen Kenngröße, kann ebenfalls durch Füllstoffe beeinflusst werden.

Liang *et. al.* [75] untersuchte dies unter Verwendung von Vollglaskugeln ($\rho = 2,5 \text{ g/cm}^3$) in einer PP/EPDM-Matrix (EPDM = Ethylen-Propylendien-Monomer). Da die Geometrie des Füllstoffes (Kugelform) gleich ist, kann so Rückschlüsse auf das System mit den Hohlglaskugeln gezogen werden. Es wurden unterschiedliche PP/EPDM-Vollglaskugel-Verbundwerkstoffe mit verschiedenen Volumenanteilen (0, 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Vol.-%) an Glaskugeln hergestellt und die Zugfestigkeit bestimmt (Abbildung 16). [75]

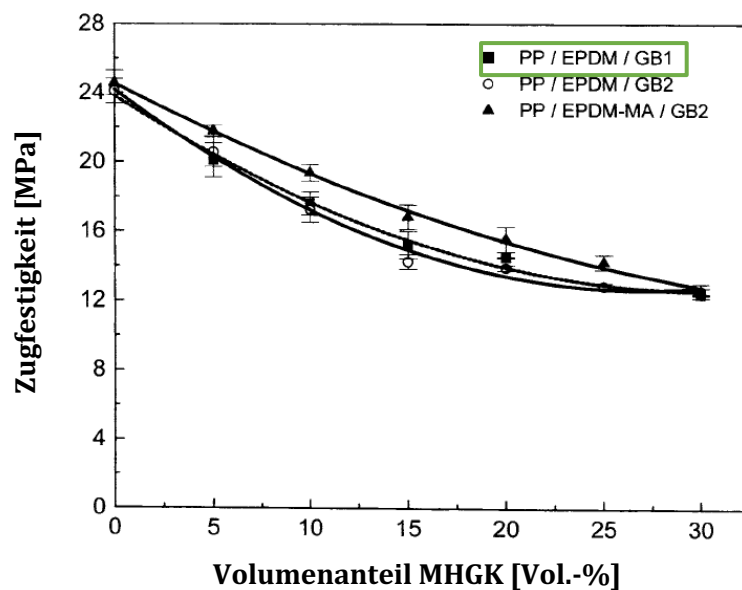


Abbildung 16 Zugfestigkeit einer PP/EPDM-Matrix in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes an Glaskugeln. Nach [75]

Liang *et. al.* stellten dabei fest, dass eine Reduktion der Zugfestigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt stattfindet. Er beschreibt dabei, dass bei einer fehlenden Anbindung des Füllstoffes an die Matrix, die Spannungsverteilung auf der Oberfläche der Glaskugeln abnimmt und so die Festigkeit der Verbundwerkstoffe abnimmt. Somit ist eine stabile Anbindung beider Komponenten ausschlaggebend, um die mechanische Festigkeit der Ausgangsmatrix beizubehalten. [75]

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Kumar *et. al.* [66] untersuchte hingegen den Einfluss von MHGK (D50: 20 μm , $\rho = 0,46 \text{ g/cm}^3$) in einer PP-Matrix. Hierfür wurden PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit 10 Gew.-% MHGK hergestellt und deren mechanische Eigenschaften untersucht. Hier nahm die Zugfestigkeit von 41,05 MPa auf 39,07 MPa ab.

Auch Liang J.-Z. *et. al.* [76] untersuchte dieses Verhalten der Zugfestigkeit von zwei verschiedenen MHGK-Typen (TK35 (D50: 35 μm , $\rho = 0,68 \text{ g/cm}^3$) und TK70 (D50: 70 μm , $\rho = 0,21 \text{ g/cm}^3$)) in einer PP-Matrix. Für die Bestimmung der Zugfestigkeit wurden Probekörper aus PP mit 0, 5, 10 und 20 Vol.-% MHGK mittels Compoundierung in einem Doppelschneckenextruder und anschließendem Spritzgussverfahren hergestellt. Zudem wurde mittels mathematischer Modelle die zu erwartende Zugfestigkeit berechnet und anschließend mit den gemessenen Werten verglichen.[76] Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 17 zu dargestellt.

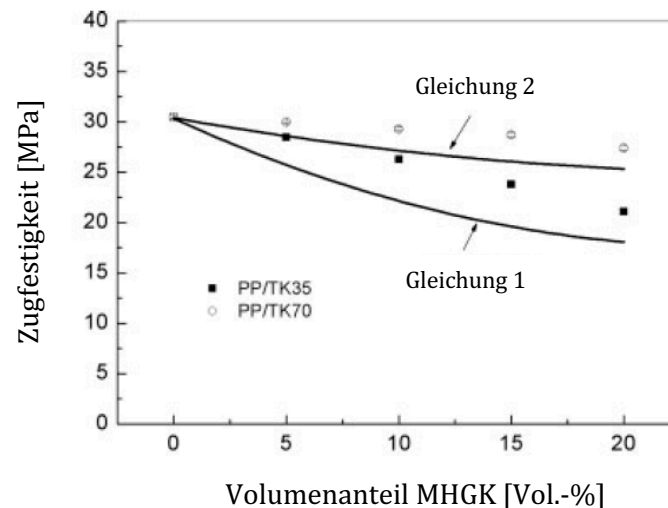


Abbildung 17 Zugfestigkeiten in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes bei zwei verschiedenen MHGK-Typen als Füllstoff für eine PP-Matrix [76].

Es konnte festgestellt werden, dass mit steigendem Füllstoffgehalt die Zugfestigkeit abnimmt. Zudem zeigte sich, dass die Größe der MHGK ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf das Verhalten haben. Bei größeren MHGK (TK70) ist der Abfall der Zugfestigkeit geringer, als bei kleineren MHGK (TK35). Ebenfalls zeigt sich, dass die gewählten mathematischen Gleichungen zur Berechnung der Zugfestigkeit nicht mit den gemessenen Werten übereinstimmen. [76]

Liang Ji-Zhao [77] untersuchte ebenfalls den Einfluss von MHGK auf die Zugfestigkeit in einer ABS-Matrix (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer). Hierfür wurden MHGK mit einem Durchmesser von 70 μm und einer Dichte von 0,21 g/cm^3 verwendet. Es wurden Verbundwerkstoffe mit 0, 5, 10, 15, und 20 Vol.-% an MHGK hergestellt und charakterisiert. Die

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

erhaltenen Zug-Dehnungs-Diagramme sowie die bestimmten Werte der Zugfestigkeit sind in Abbildung 18 graphisch dargestellt. [77]

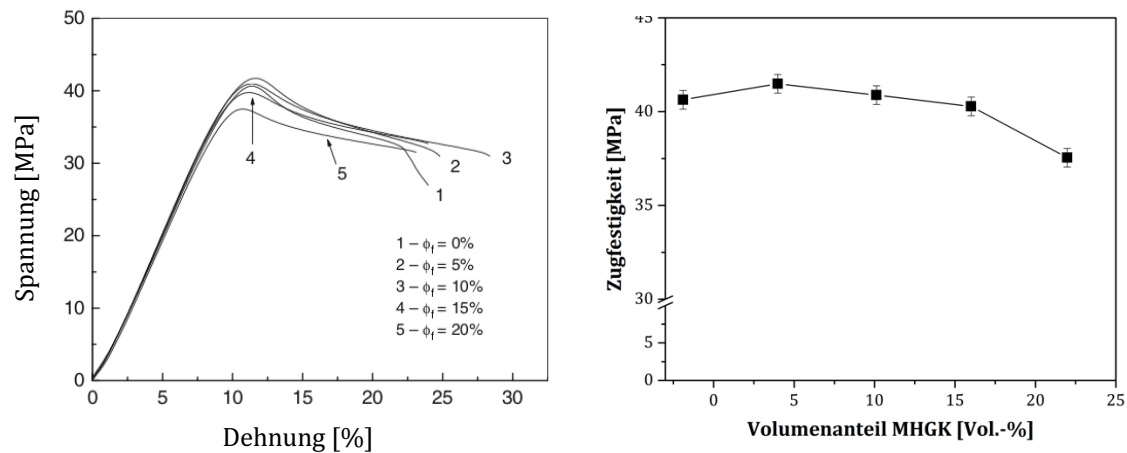


Abbildung 18 Spannung-Dehnungs-Diagramme (links) und erhaltene Werte der Zugfestigkeit (rechts) in Abhängigkeit des Volumenanteils an MHGK in ABS-MHGK-Compounds. Nach [77]

Es zeigt sich, dass die Zugspannung mit steigendem Anteil an MHGK abnimmt, die Bruchdehnung jedoch nahe am Ausgangsmaterial bleibt bzw. sogar bei einigen Verbundwerkstoffen erhöht wird. Dies deutet darauf hin, dass die MHGK vorteilhaft sind, um die Bruchzähigkeit des Harzes (ABS-Matrix) bei niedrigeren Konzentrationen des Füllstoffs zu verbessern. Die Zugfestigkeit nimmt mit einem niedrigen Volumenanteil an MHGK (< 5 Vol.-%) zunächst zu, anschließend bei Erhöhung des Volumenanteils (> 5 Vol.-% bis < 20 Vol.-%) jedoch nahezu linear ab. Dies bedeutet, dass MHGK in einer ABS-Matrix bis zu einem gewissen Grad die Zugfestigkeit sogar erhöhen können. *Liang Ji-Zhao* beschreibt hier, dass die Anbindung zwischen Matrix und Füllstoff dabei entscheidend ist. Mit schlechter Anbindung nimmt die Zugfestigkeit bei steigendem Volumenanteil ab, wo hingegen sie bei guter Grenzflächenhaftung sogar erhöht werden kann. [77]

Gupta et. al [31] beschrieb den Verlust der Zugfestigkeit durch den Einsatz von einem höheren Anteil an MHGK in einer Epoxy-Matrix. Hierfür untersuchte er den Einfluss von vier verschiedenen MHGK-Typen mit gleichen Partikelgrößen, allerdings unterschiedlichen Wandstärken und dementsprechend unterschiedlichen Dichten (0,22; 0,32; 0,38 und 0,46 g/cm³). Dies führt somit auch zu unterschiedlichen Druckfestigkeiten der verwendeten MHGK. Dies wurde jedoch in der Veröffentlichung nicht weiter behandelt. Es wurden MHGK-Epoxy-Verbundwerkstoffe mit 30, 40, 50 und 60 Vol.-% hergestellt und deren Zugfestigkeit und E-Modul bestimmt. Die erhaltenen Werte sind Tabelle 4 zu entnehmen. [31]

Tabelle 4 Zugfestigkeit der MHGK-PP-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen MHGK-Typen. [31]
(z.B. EP = Epoxy, 220 = Dichte, 30 = Volumenanteil MHGK)

Compound	Zugfestigkeit [MPa]	Compound	Zugfestigkeit [MPa]
EP	57,2		
EP220-30	17,6	EP320-30	19,2
EP220-40	14,2	EP320-40	19,0
EP220-50	12,4	EP320-50	14,1
EP220-60	11,0	EP320-60	13,6
EP380-30	23,2	EP460-30	25,1
EP380-40	20,2	EP460-40	20,7
EP380-50	14,6	EP460-50	15,6
EP380-60	14,1	EP460-60	12,8

Es wurde festgestellt, dass allgemein die Zugfestigkeit mit steigendem Anteil an MHGK abnimmt. Allerdings kann dieser Effekt durch die Wandstärke beeinflusst werden. Während bei 60 Vol.-% MHGK mit einer Dichte von 0,22 g/cm³ die Zugfestigkeit von 57,2 MPa auf 11,0 MPa sinkt, verringert sich diese bei 60 Vol.-% MHGK mit einer Dichte von 0,38 g/cm³ nur auf 14,1 MPa. [31]

3.3.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich sowohl die Dichte, die Wärmeleitfähigkeit als auch die Dielektrizitätskonstante einer Polymer-Matrix mit steigendem Füllstoffanteil an MHGK reduzieren lassen. Allerdings ist es entscheidend, welchen MHGK-Typ für welche Prozessbedingungen und Matrix gewählt wird. MHGK mit z. B. einer geringen Dichte weisen eine geringe Druckfestigkeit auf und halten so, zum Beispiel einen Compoundierungs- und Spritzgussprozess nicht ausreichend stand. Um jedoch eine maximale Eigenschaftsänderung zu erreichen, müssen so viele MHGK wie möglich den Verarbeitungsprozess überleben.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Füllstoffanteil an MHGK auch der E-Modul der Matrix erhöht werden kann. Im Gegenzug dazu, nimmt jedoch die Zugfestigkeit nahezu linear ab. Grund ist die fehlende Anbindung des Füllstoffes an die Matrix. Um hier also die Grundfestigkeit der Matrix zu erreichen, muss eine stabile Bindung zwischen Füllstoff und Matrix geschaffen werden.

3.4 Einfluss einer Funktionalisierung

Wie bereits erwähnt, nimmt die Zugfestigkeit bei Polymer-Verbundwerkstoffen mit MHGK mit steigendem Füllstoffgehalt ab, da eine Anbindung zwischen Matrix und MHGK fehlt. In diesem Kapitel soll der Einfluss einer Funktionalisierung der beiden Komponenten (Polymer und MHGK) im Hinblick auf einen Erhalt einer guten Anbindung und Eigenschaften, vor allem auf die mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix näher eingegangen werden. Speziell soll hier der Einsatz eines Haftvermittlers und der Silanisierung der MHGK im Vordergrund stehen.

Um die mechanischen Festigkeit des Ausgangsmatrix zu erhalten ist eine stabile Anbindung des Füllstoff an das Polymer notwendig, wie auch *Liang Ji-Zhao* [77] und *Liang et. al.* [75] in ihren Veröffentlichungen ansprechen. Dies kann über chemische Bindungen zwischen beiden Komponenten realisiert werden. PP besitzt CH_3 -Seitengruppen, MHGK hingegen OH-Gruppen. Diese chemischen Gruppen können somit lediglich, aufgrund der freien Elektronen des Sauerstoffes Wechselwirkungen ähnlich der Wasserstoff-Brücken-Bindungen (WBBs) zueinander ausbilden (Abbildung 19). WBBs zählen zu den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und somit zu den eher schwachen chemischen Bindungen, da es sich um keine kovalenten Bindungen handelt. Die Bindungsenergie bzw. Bindungsenthalpie beträgt, je nach beteiligten Elementen, 17 - 63 kJ/mol (vgl. H-O kovalente Bindung 463 kJ/mol) [78,79]. Neben WBBs können auch Van-der-Waals-Wechselwirkungen (H-H-Wechselwirkungen) vorhanden sein. Auch diese Wechselwirkung stellt nur eine sehr schwache Bindung zwischen beiden Atomen dar. Beide Wechselwirkungen zählen zu den zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Da somit weder Polypropylen noch die MHGK eine funktionelle Gruppe aufweisen, welche kovalente chemische Bindungen eingehen können, müssen beide Komponenten funktionalisiert werden.

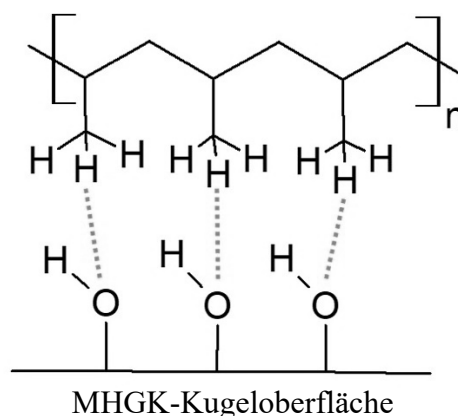


Abbildung 19 Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Polypropylen und MHGK.

3.4.1 Haftvermittler

Als Funktionalisierung wird in der Chemie das Einführen von funktionellen Gruppen bezeichnet, die die Reaktivität der Verbindung maßgeblich beeinflussen. In der Industrie werden dafür verschiedene Haftvermittler eingesetzt. Häufig wird dies bei Naturfaserverbundwerkstoffen verwendet, um eine bestmögliche Anbindung der Fasern an die Matrix zu erzielen. [80] Bekannte Haftvermittler für Thermoplaste sind Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polymere oder Acrylsäure-gepfropfte Polymere (z.B. PP-g-MAH oder PP-g-AA). Für Polypropylen wird jedoch meist der Haftvermittler PP-g-MAH, also Maleinsäureanhydrid-gepfropftes Polypropylen eingesetzt [10,17,81–92] (Abbildung 20). Dabei wird nur ein geringer Pfropfgrad gewählt, da sich mit Steigerung des MAH-Gehaltes die Viskosität erhöht (MFI von 5 bei 0,1 Gew.-% auf 250 g/10 min bei 1,2 Gew.-%) [10].

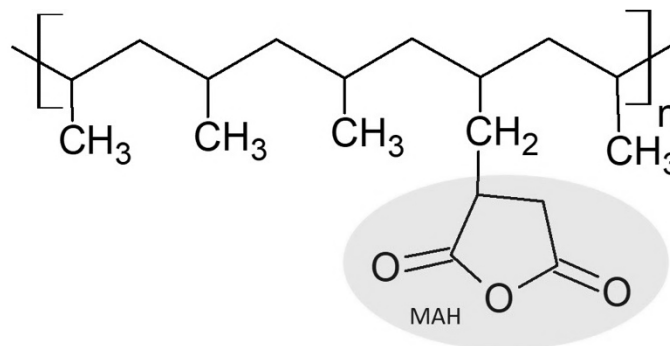


Abbildung 20 Chemische Struktur des Haftvermittlers PP-g-MAH [93].

Oromie et al. [90] untersuchte, in wieweit sich die Kristallinität der PP-Matrix durch unterschiedliche Propfgrade verändert. Die Kristallinität beeinflusst sowohl die thermischen Eigenschaften wie auch die mechanischen Eigenschaften. Es wurden hierfür fünf verschiedene Proben mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an MAH (0, 1, 2, 3, und 4 Gew.-%) hergestellt und mittels DSC charakterisiert. Die gemessenen Werte für Schmelztemperatur (T_m), Schmelzenthalpie (ΔH_f) und Kristallinität sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5 Thermische Eigenschaften einer PP-Probe mit unterschiedlichem Gewichtsanteil an MAH.

MAH-Anteil [Gew.-%]	T_m [°C]	ΔH_f [Cal/g]	Kristallinität [%]
0	168,00	23,00	46,00
1	169,34	22,8	45,60
2	171,47	22,57	45,14
3	169,60	21,69	43,38
4	169,70	22,61	45,22

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Es zeigte sich, dass eine leicht höhere Schmelztemperatur für PP-g-MAH als für reines PP auftritt. Grund hierfür ist, dass mehr Reaktionen durch die MAH-Gruppen entstehen und somit auch mehr Verzweigungen stattfinden. Die Schmelzenthalpie und auch die Kristallinität nehmen leicht ab, allerdings ist dieser Unterschied bei allen drei Parameter so gering, dass dies vernachlässigt werden kann und als unverändert betrachtet wird. [90] Somit kann davon ausgegangen werden, dass bei einem geringen Anteil an MAH die Eigenschaften der Grundmatrix nicht beeinflusst werden.

Durch die Kombination aus PP-g-MAH und MHGK können neben den WBB auch kovalente Bindungen (Ester-Bindungen) erzielt werden (Abbildung 21), welche zur stärkeren Anbindung der MHGK an die Matrix führt. [94][95]

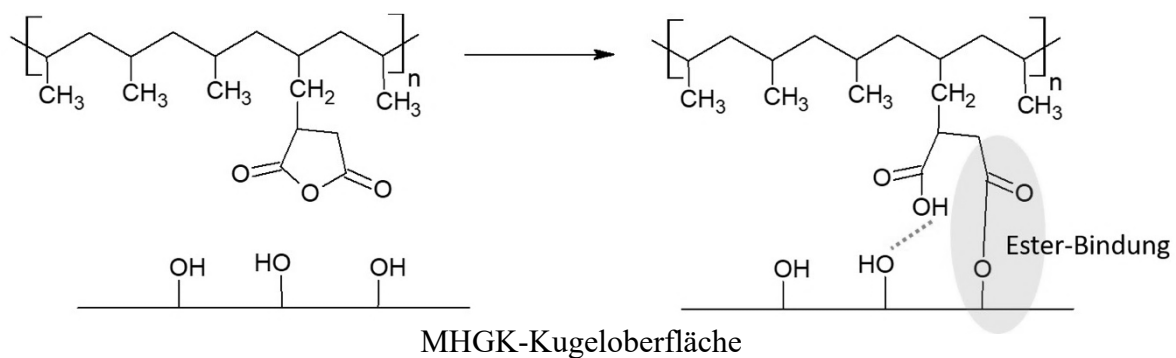


Abbildung 21 Anbindung der PP/PP-g-MAH-Matrix an die MHGK-Kugeloberfläche [94].

Paunikallio et. al. [96] beschreibt dies bei der Betrachtung einer PP-Matrix, die mittels Holzfasern gefüllt werde. Hierfür wurden Verbundwerkstoffe mit 40 Gew.-% Holzfasern und unterschiedlichen MAH-Gehalten hergestellt und spektroskopisch sowie mechanisch untersucht. Da Holzfasern ebenfalls wie MHGK OH-Gruppen auf deren Oberfläche aufweisen, können hier Rückschlüsse auf die Anbindung der MHGK an die PP-matrix gezogen werden. Mittels FTIR konnte in dem Fall der Holzfasern und PP-g-MAH-Matrix eine Anbindung über Esterbindungen nachgewiesen werden (Abbildung 22).

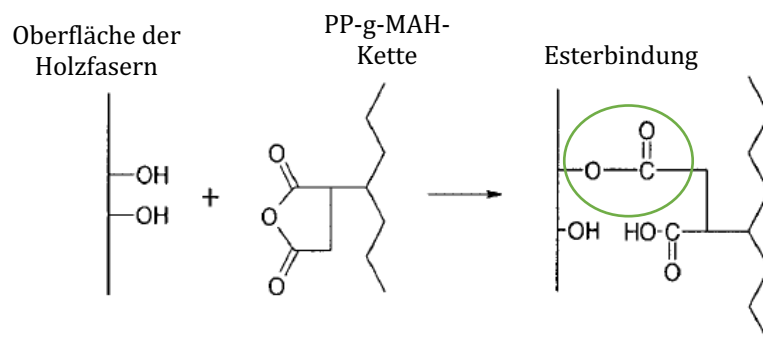


Abbildung 22 Bildung der Esterbindung zwischen MAPP und Holzfasern [96].

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Diese verbesserte Anbindung der Holzfasern an die Matrix zeigte sich anschließend bei der Betrachtung der Zugfestigkeit. Die Ausgangsfestigkeit der Grundmatrix ohne MAH beträgt 28,8 MPa. Diese konnte nur allein durch den Einsatz von 40 Gew.-% Holzfasern auf 39,8 MPa erhöht werden. Gibt man nun den Haftermittler MAH hinzu, zeigt sich eine weitere Steigerung der Zugfestigkeit mit steigendem Anteil an MAH. So konnte eine Zugfestigkeit von 68,6 MPa bei einem Gewichtsanteil von 6 Gew.-% MAH bestimmt werden (Abbildung 23). [96].

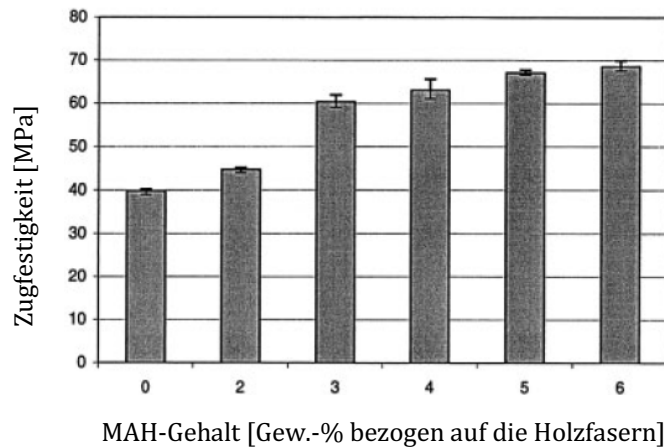


Abbildung 23 Abhängigkeit der Zugfestigkeit vom MAPP-Gehalt bei einem Holzfaser-PP-Compound [96].

Auch *Kim et. al.* [84] zeigte ebenfalls, dass eine Erhöhung der Zugfestigkeit durch den Einsatz von MAH möglich ist. Hier wurde der Einfluss von Holzmehl (WF) und Reismehl (RHF) als Füllstoff für eine PP-Matrix untersucht. Zunächst wurden PP-Mehl-Verbundwerkstoffe mit einem Füllstoffgehalt von 0, 10, 20, 30 und 40 Gew.-% hergestellt und deren Zugfestigkeit bestimmt. Das erhaltene Ergebnis ist in Abbildung 24 graphisch dargestellt.

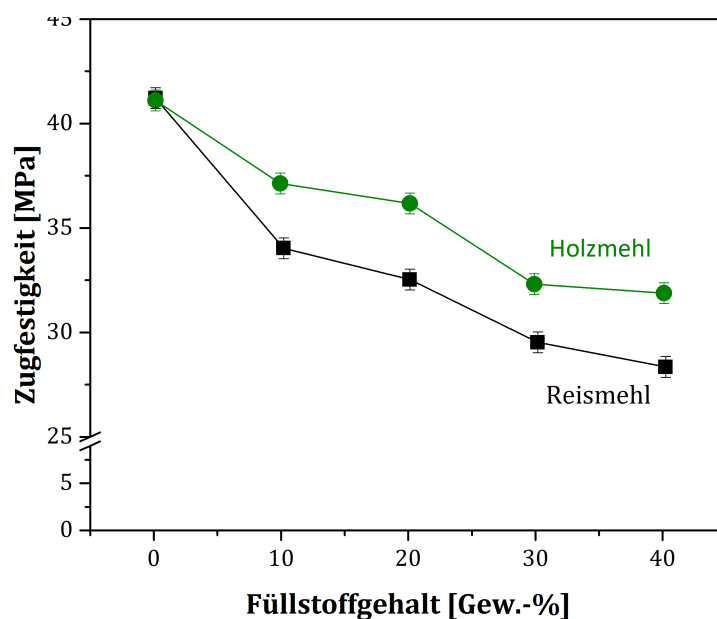


Abbildung 24 Zugfestigkeit einer PP-Matrix in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes an Holzmehl (WF) und Reismehl (RHF). Nach [84]

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Es zeigt sich, dass durch die fehlende Anbindung der Mehlpartikel ein Abfall der Zugfestigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt resultiert. Neben der fehlenden Anbindung wird hier als weiterer Grund die geringe Kompatibilität zwischen den hydrophilen Mehlen und dem hydrophoben PP genannt. Weiter wurde untersucht inwieweit sich dieses Verhalten ändert, wenn ein Haftvermittler beigelegt wird. Hierfür wurden Proben mit fünf unterschiedlichen Gewichtsanteile an MAH und einem Füllstoffgehalt von 30 Gew.-% hergestellt und deren Zugfestigkeit und Biegefestigkeit bestimmt. [84] Die Ergebnisse sind in Abbildung 25 abgebildet.

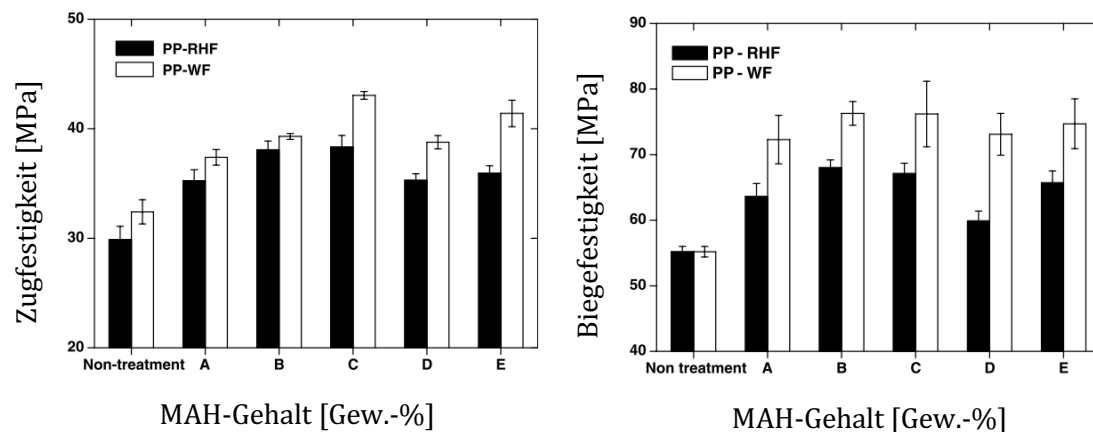


Abbildung 25 Zugfestigkeit und Biegefestigkeit in Abhängigkeit von verschiedenen MAH-Gehalten ([Gew.-%]: (A) 0,5; (B) 1,0; (C) 1,2; (D) 1,2; (E) 0,8) [84].

Es konnte nachgewiesen werden, dass mit dem Einsatz von MAH als Haftvermittler signifikant höhere Werte für Zugfestigkeit und Biegefestigkeit erzielt werden können. Mit steigendem MAH-Gehalt nehmen auch Zugfestigkeit und Biegefestigkeit zu. Von einer Zugfestigkeit von 30 MPa bei einer unmodifizierten Holzmehl-PP-Matrix konnte diese mit einem MAH-Gehalt von 1,2 Gew.-% so auf 38 MPa erhöht werden. Bei der Biegefestigkeit konnte hier eine Erhöhung von 55 MPa auf 68 MPa erreicht werden. [84]

Patankar et. al. [97] untersuchte in seiner Veröffentlichung eine HDPE-Matrix mit MHGK und den Einfluss des Haftvermittlers PE-g-MAH auf die Anbindung der MHGK und somit auf das mechanische Verhalten. Hierfür wurden Verbundwerkstoffe mit 10, 20 und 30 Gew.-% MHGK sowie ohne und mit 1 Gew.-% PE-g-MAH hergestellt und Spannungs-Dehnungs-Diagramme aufgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse für 30 Gew.-% MHGK sind in Abbildung 26 zu sehen.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

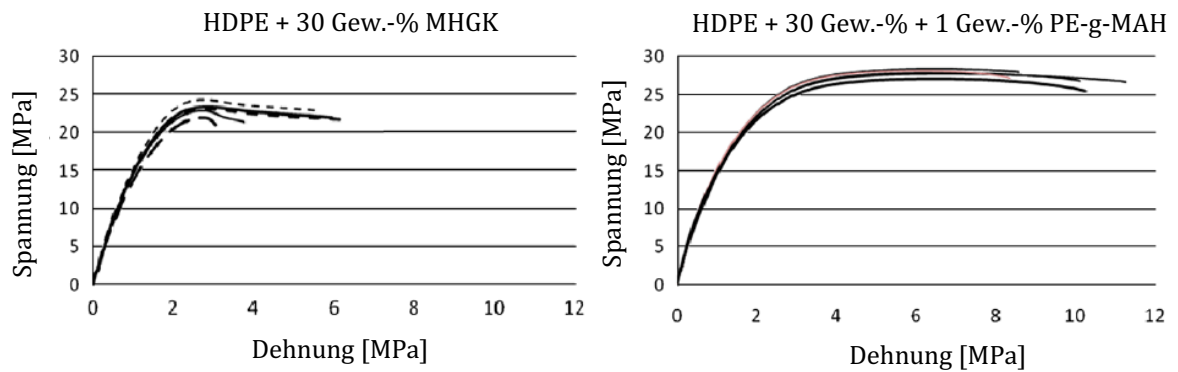


Abbildung 26 Einfluss des Haftvermittlers PE-g-MAH auf Spannungs-Dehnungs-Diagramme von MHGK-PE-Verbundwerkstoffe mit 30 Gew.-% MHGK. [97]

Es lässt sich feststellen, dass sich durch den Einsatz des Haftvermittlers PE-g-MAH nicht nur die Festigkeit des Verbundwerkstoffes erhöhen lässt, sondern dass es auch zu einer Verbesserung der Bruchdehnung führt. Grund ist eine verbesserte Anbindung der MHGK an die Matrix, bedingt durch das Vorhandensein des Haftvermittlers. [97]

Durch den Haftvermittler kann eine chemische Esterbindung (Abbildung 27), zwischen PE-g-MAH und MHGK erzielt werden. [97]

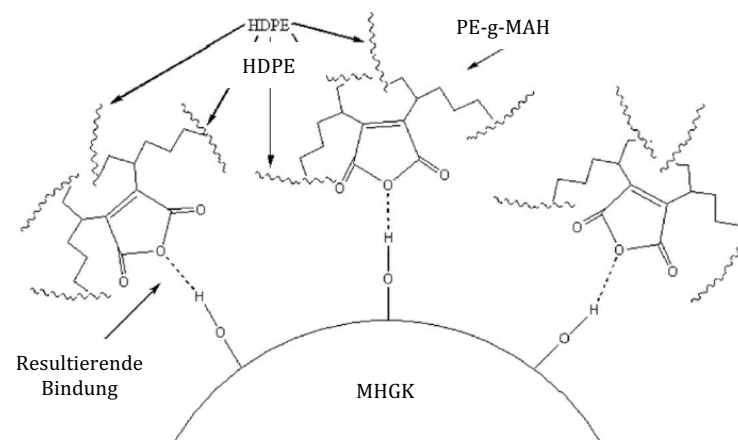


Abbildung 27 Schematische Darstellung der Esterbindung zwischen den MHGK und dem Haftvermittler PP-g-MAH. [97]

Durch diese resultierende Bindung zwischen beiden Komponenten, kann so eine stabile Anbindung der MHGK an die HDPE-Matrix erfolgen (Abbildung 28, Abbildung 29), was sich in einer Verbesserung der mechanischen Festigkeit der Verbundwerkstoffe widerspiegelt.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

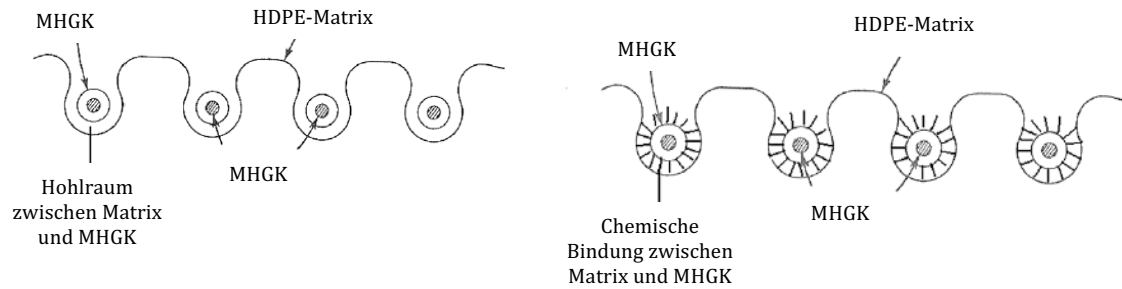


Abbildung 28 Schematische Darstellung der nicht angebundenen und angebundenen MHGK in der HDPE-Matrix. [97]

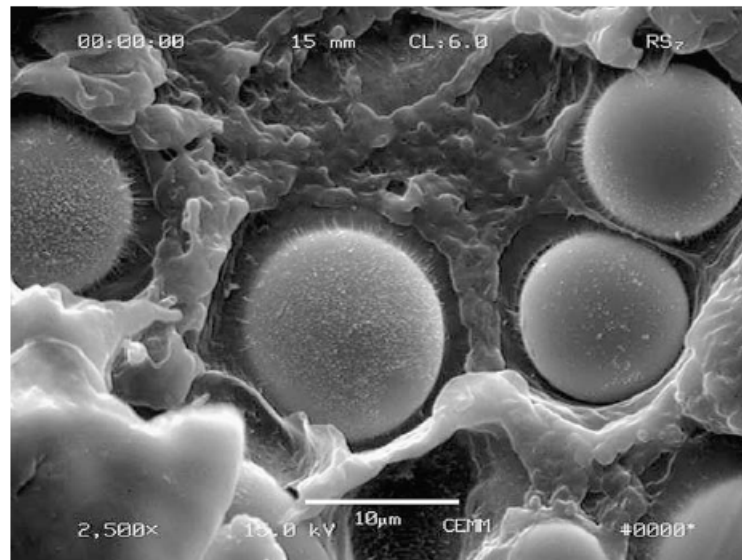


Abbildung 29 REM-Aufnahme einer HDPE-Matrix mit 30 Gew.-% MHGK und 1 Gew.-% PE-g-MAH. [97]

3.4.2 Silanisierung

Eine weitere Möglichkeit, um stabile Bindungen zwischen Matrix und Füllstoff zu erreichen, ist der Einsatz von Silan-Verbindungen als Kopplungskomponenten [93,98–112]. Silane sind chemische Verbindungen aus Silizium (Si) sowie einer organofunktionellen (X) und hydrolysierbaren (R) Gruppe (Abbildung 30). Die organofunktionelle Gruppe reagiert dabei mit der Polymer-Matrix, die hydrolysierbare Gruppe mit dem Füllstoff. Organofunktionelle Gruppen können dabei Amino-, Vinyl-, Acryl-, Methacryl-Gruppen, etc. sein. Bei der hydrolysierbaren Gruppe handelt es sich hingegen meist um eine -O-CH₃ oder -O-C₂H₅ Gruppe. [113]

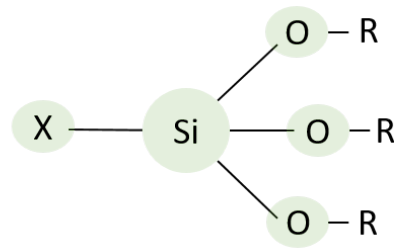


Abbildung 30 Chemische Struktur eines Silans.

Die Anbindung der Silanverbindung (Abbildung 31) an die Oberfläche eines Füllstoffes läuft grundsätzlich über eine Hydrolyse- und Kondensationsreaktion (auch Sol-Gel-Prozess genannt [114]) unter folgenden Reaktion ab [101,115–117]:

(a) Zunächst findet eine Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen (-OR) der Silanmonomere in Gegenwart von Wasser (und optional eines Katalysators) unter Abspaltung eines Alkohols (meist Methanol oder Ethanol, da $R = -CH_3$ oder $-CH_2CH_3$) statt. So entstehen reaktive Silanolgruppen [101].

(b) Während der Hydrolyse findet begleitend eine Selbstkondensation, also eine Reaktion der einzelnen Silanolgruppen miteinander statt, was zu einer Verzweigung und einem Kettenwachstum (Oligomere) führt. Dieser Prozess wird auch Alterung genannt und läuft wieder unter Abspaltung von Wasser ab. Diese Kondensationsreaktion muss jedoch minimiert werden, da sonst keine freien Silanolgruppen für die Anbindung an den Füllstoff zur Verfügung stehen. Limitiert kann die Reaktion über den pH-Wert. Ein saures Milieu beschleunigt die Hydrolysereaktion verlangsamt jedoch die Kondensationsreaktion [101].

(c) Kommt nun das zu funktionalisierende Material, in diesem Fall die MHGK, ins Spiel, findet eine Adsorptionsreaktion zwischen den vorhandenen Hydroxyl-Gruppen der Glasoberfläche und der Silanole oder Oligomere statt. Das heißt, die Silanolmonomere oder -oligomere werden physikalisch durch Wasserstoffbrückenbindungen (WBBs) an die Hydroxyl-Gruppen der MHGK-Oberfläche adsorbiert. Die freien Silanole adsorbieren ebenfalls und reagieren untereinander, sodass sich eine Polysiloxanstruktur bildet (-Si-O-Si-). In nichtwässrigen Lösungsmitteln benötigt dieses Reaktion eine katalytische Wassermenge [101].

(d) Durch den Einfluss von Wärme entstehen kovalente -Si-O-C-Bindungen zwischen den Hydroxyl-Gruppen beider Komponenten unter Abspaltung von Wasser. Somit ist das Silan chemisch stabil an den Füllstoff, hier MHGK, gebunden [101].

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

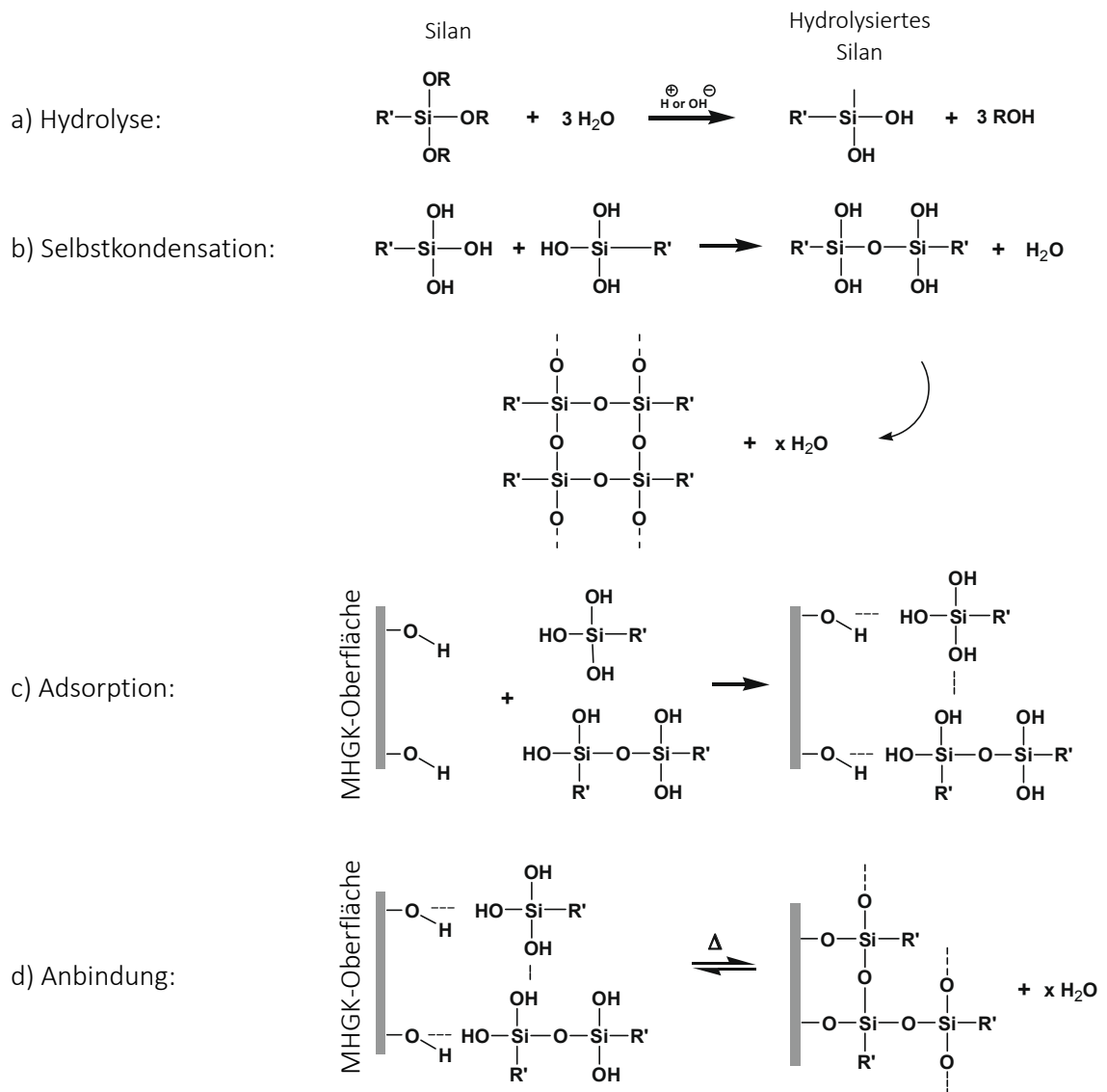


Abbildung 31 Chemischer Reaktionsmechanismus der Anbindung eines Silans an die MHGK-Glasoberfläche [101,118].

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Durch diese Funktionalisierung der Oberfläche eines Füllstoffes konnte *Broughton et. al.* [99] bei einem Glasflakes-PP-Compound zeigen, dass sich die mechanischen Eigenschaften verbessern lassen. Hierfür wurden 30 Gew.-% Glasflakes, sowohl unmodifiziert als auch mittels einem Amino-Silan (0,05 und 0,28 Gew.-%) modifiziert, in PP eingebracht und die mechanischen Eigenschaften bestimmt. Die erhaltenen Werte sind Tabelle 6 zu entnehmen. [99]

Tabelle 6 E-Modul und Zugfestigkeit von Glasflakes-PP-Verbundwerkstoff (unmodifiziert und mittels Amino-Silan modifiziert). [99]

Material	E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]
PP	1,89	31,4
Glasflakes-PP (unmodifiziert)	4,20	24,4
Amino-Silan 0,05 Gew.-%	4,77	28,9
Amino-Silan 0,28 Gew.-%	4,91	29,4

Es konnte gezeigt werden, dass sich durch das Einbringen von Glasflakes (unmodifiziert) der E-Modul signifikant verbessern lässt, jedoch die Zugfestigkeit von 31,4 MPa auf 24,4 MPa abnimmt. Durch die Funktionalisierung der Glasflakes mittels eines Amino-Silans (0,05 und 0,28 Gew.-%) konnte zum einen der E-Modul weiter verbessert werden und zum anderen die Zugfestigkeit im Vergleich zur unmodifizierten Matrix ebenfalls gesteigert werden. An die Ausgangsfestigkeit konnte zwar nicht ganz angeknüpft werden, allerdings kann hieraus geschlossen werden, dass bereits ein geringer Gewichtsanteil an Silan ausreichend ist, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. [99] Was der genau Grund hierfür ist, wurde jedoch in der Veröffentlichung nicht weiter behandelt.

Celebi [119] beschäftigte sich mit einem MHGK-PP-Compound und der Funktionalisierung mittels 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylat (TMSM). Untersucht wurden hierbei verschiedenen Füllstoffgehalte an MHGK 0, 5, 10, 15 und 20 Gew.-% und ein Silangehalt von 0,5 Gew.-% (bezogen auf die MHGK). Von den Verbundwerkstoffen wurden sowohl E-Modul und Zugfestigkeit als auch die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Die Ergebnisse der mechanischen Prüfung sind in Tabelle 7 aufgelistet. [119]

Tabelle 7 E-Modul und Zugfestigkeit von MHGK-PP-Verbundwerkstoffen (unmodifiziert und mittels Silan modifiziert). [119]

Compound	E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]
PP	723	38,0
PP/5 Gew.-% MHGK	735	29,0
PP/10 Gew.-% MHGK	869	26,0
PP/15 Gew.-% MHGK	910	23,0
PP/20 Gew.-% MHGK	918	21,0
PP/5 Gew.-% MHGK (funktionalisiert)	868	29,0
PP/10 Gew.-% MHGK (funktionalisiert)	917	28,0
PP/15 Gew.-% MHGK (funktionalisiert)	999	26,0
PP/20 Gew.-% MHGK (funktionalisiert)	1057	23,0

Zunächst lässt sich feststellen, dass der E-Modul mit steigendem Füllstoffgehalt an MHGK zunimmt, durch die Funktionalisierung mittels Silan kann dies nochmals verbessert werden. Bei 20 Gew.-% MHGK kann der E-Modul von 918 MPa auf 1057 MPa erhöht werden. Bei der Zugfestigkeit zeigt sich, dass durch eine fehlende Anbindung des Füllstoffes an die Matrix, diese mit steigendem Füllstoffgehalt abnimmt. Durch die Silanisierung lässt sich dies zwar nicht verhindern, allerdings ist der Verlust der mechanischen Festigkeit geringer. Bei 20 Gew.-% MHGK kann so die Zugfestigkeit von 21,0 MPa auf 23,0 MPa leicht verbessert werden. [119]

Bei der Betrachtung der Wärmeleitfähigkeit (Abbildung 32) zeigt sich ein starker Einfluss der Silanisierung. Durch den Einsatz von MHGK in einer Polymer-Matrix kann, was bereits in der Literatur gezeigt wurde, die Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Füllstoffanteil herabgesetzt werden. Durch die Silanisierung ist dieser Effekt jedoch verringert bzw. es findet sogar eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit statt. Die Wärmeleitfähigkeit des Grundmaterials PP beträgt 0,176 W/mK. Durch die Zugabe von 20 Gew.-% silanisierten MHGK erhöht sich diese auf 0,205 W/mK, d.h. es findet eine Erhöhung um 14 % statt. [119] Es wäre denkbar, dass durch die chemische Verbindung zwischen den MHGK und der Polymer-Matrix eine verbesserte Wärmeleitung über die Kohlenstoffketten gegeben ist. Eine weitere Erklärung wäre, dass viele

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

MHGK beim Einarbeiten in die Matrix kaputt gegangen sind. Durch die Zerstörung von MHGK befinden sich nur mehr Glasscherben in der Matrix weshalb die Wärmeleitfähigkeit des Glases einberechnet wird. Da diese höher als die der MHGK ist, erhöht sich die Wärmeleitfähigkeit des Compounds wieder. Eine Erklärung ist von *Celebi* [119] jedoch hierfür nicht gegeben.

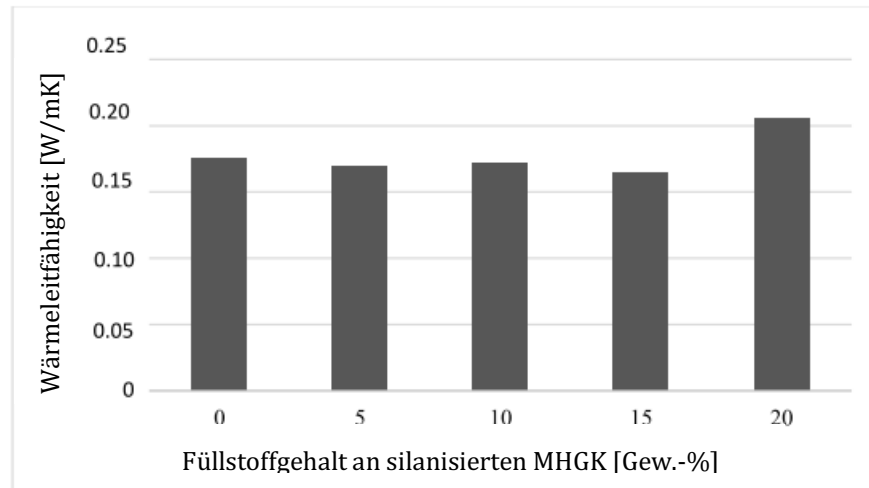


Abbildung 32 Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Füllstoffgehalten an funktionalisierten MHGK. [119]

3.4.3 Zusammenfassung

Der Grund für den Verlust der mechanischen Festigkeit durch den Einsatz von MHGK liegt in der fehlenden Anbindung der MHGK an die Matrix. Zusätzlich besteht eine Abstoßung beider Komponenten, da PP ein unpolarer und MHGK aufgrund der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche ein polarer Stoff ist. Da beide Komponenten keine kompatiblen funktionellen Gruppen aufweisen, können zwischen den beiden Komponenten lediglich WBB entstehen. Diese sind nicht ausreichend, um die mechanische Festigkeit von reinem PP zu realisieren. Durch die Funktionalisierung ist zusammenfassend zu sagen, dass sowohl der Einsatz eines Haftvermittlers als auch die Funktionalisierung des Füllstoffes mittels Silan zu einer verbesserten Anbindung zwischen beiden Komponenten führt. Dies ist zwar ebenfalls nicht ausreichend, um die Grundfestigkeit der Matrix zu gewährleisten, allerdings lassen sich Verbesserungen feststellen. Deshalb soll in dieser Arbeit der Ansatz einer Kombination aus beiden Funktionalisierungen erfolgen um so eine stabile Anbindung der MHGK an die Matrix zu erreichen und somit die Festigkeit der Matrix zu erhalten.

3. Motivation und Zielsetzung

Ziel ist es, die Wärmeleitfähigkeiten beider Komponenten, Dämmplatte und Befestigungsdübel, so anzupassen, dass die Wärmebrückenbildung verhindert oder zumindest reduziert werden kann. Eine Lösung, den Dübel ebenfalls aus EPS herzustellen stellt sich dabei nicht, da der Dübel eine gewisse Festigkeit aufweisen muss. Die Dübel werden nämlich in die Wand mittels eines Hammers geschlagen. Somit müssen sie die bestehende Festigkeit aufweisen, um gegen die Schlagkraft stabil zu bleiben. Um die Anpassung zu erreichen, kann als weitere Möglichkeit ein passender Füllstoff zur Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit für das PP des Befestigungsdübels eingesetzt werden.

Auf der Suche nach einem passenden Füllstoff zur Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit für Kunststoffe rückten deshalb Mikrohohlglaskugeln (MHGK) immer mehr in das Interesse dieser Arbeit. MHGK sind, als anorganischer Füllstoff, der einzige Füllstoff, der eine geringe Dichte als PP aufweist und besitzen zudem eine geringere Wärmeleitfähigkeit. Durch die Mischungsregel [68,70,120–122] kann eine theoretische Abnahme der Wärmeleitfähigkeit berechnet werden:

$$\lambda_{\text{Verbundwerkstoff}} = \lambda_{PP} \cdot \left(\frac{\lambda_{MHGK} + 2\lambda_{PP} + 2\Phi(\lambda_{MHGK} - \lambda_{PP})}{\lambda_{MHGK} + 2\lambda_{PP} - \Phi(\lambda_{MHGK} - \lambda_{PP})} \right)$$

mit $\lambda_{\text{Verbundwerkstoff}}$ = Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes;

λ_{PP} = Wärmeleitfähigkeit von PP; λ_{MHGK} = Wärmeleitfähigkeit der MHGK;

Φ = Volumenanteil des Füllstoffes

In Abbildung 33 ist die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit für vier verschiedenen MHGK-Typen berechnet und graphisch dargestellt. Ausgangswerte für die Wärmeleitfähigkeiten der Komponenten waren dabei: 0,25 W/mK für PP und für die MHGK-Typen iM16K: 0,143 W/mK; S38HS: 0,118 W/mK; S28HS: 0,088 W/mK; S32HS: 0,100 W/mK. Der Zielwert für die Wärmeleitfähigkeit für eine perfekte Anpassung der PP-Dübel an die EPS-Dämmplatten wäre 0,04 W/mK (grüne gestrichelte Linie).

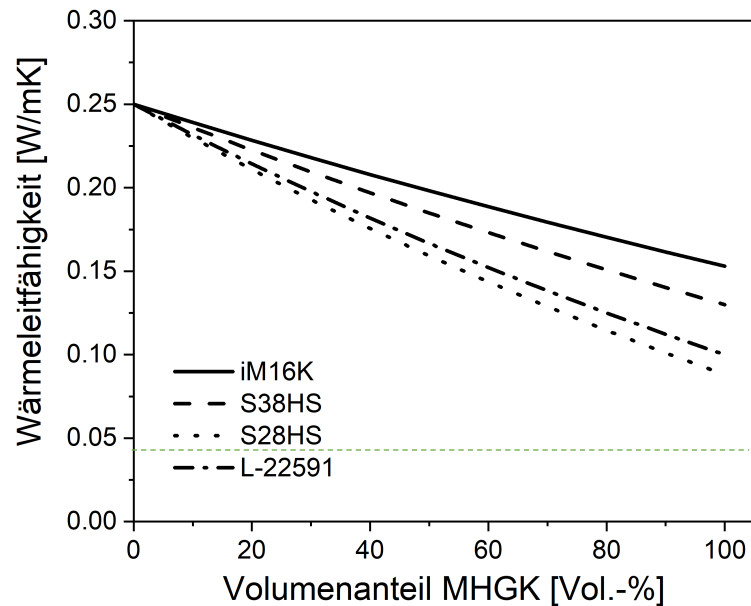


Abbildung 33 Theoretische Abnahme der Wärmeleitfähigkeit von PP mit steigendem Füllstoffgehalt an MHGK berechnet mittels Mischungsregel.

Bei der Betrachtung der theoretisch möglichen Abnahme der Wärmeleitfähigkeit von PP zeigt sich eine lineare Abnahme mit steigendem Füllstoffgehalt an MHGK. An den Zielwert kann jedoch nicht angeknüpft werden, da es bis zu diesem Zeitpunkt keinen MHGK-Typ gibt, der eine so geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist, um dies zu realisieren. Jedoch kann durch den Einsatz von MHGK eine Anpassung beider Komponenten erfolgen, wodurch die Wärmebrücken und somit der Wärmeverlust zumindest minimiert werden können.

Abhängig von Füllstoff und Füllstoffgehalt zeigen sich allerdings zusätzlich prinzipielle Änderungen von E-Modul, Bruchdehnung und Festigkeit der Matrix (Abbildung 34) [123].

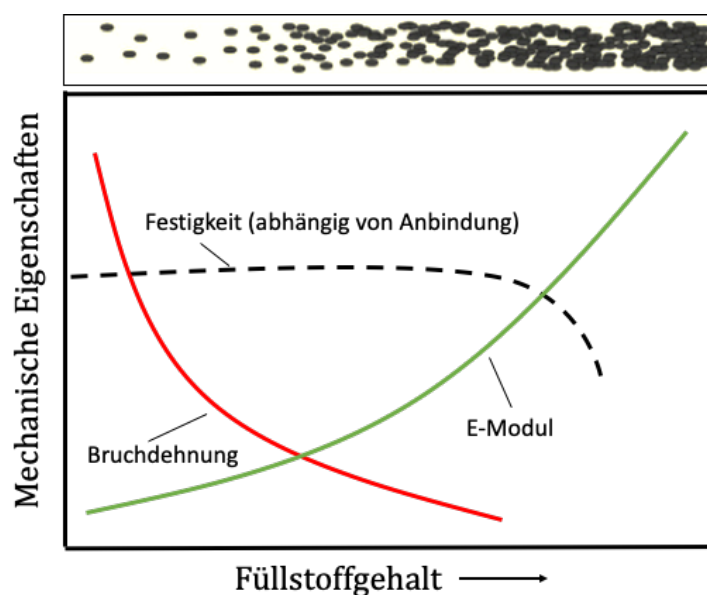


Abbildung 34 Abhängigkeit des E-Moduls, der Bruchdehnung und der Festigkeit vom Füllstoffgehalt bei Kunststoffen (nach [123]).

3 Motivation und Zielsetzung

Eine dabei entscheidende Eigenschaftsänderung beim Einsatz von sphärischen Füllstoffen, ist, je nach Anbindung des Füllstoffes zur Matrix, der Verlust der mechanischen Festigkeit. Somit stellt sich eine weitere Frage: Kann durch den Einsatz von MHGK um die Wärmeleitfähigkeit zu reduzieren, dennoch die mechanischen Eigenschaften von PP erhalten bleiben? Eine Möglichkeit besteht darin, Fasern als Verstärkungsmaterial einzusetzen. Fasern lassen sich aus vielen Materialien herstellen, überwiegend jedoch aus Glas, Kohlenstoff oder Aramid (PTPA, Poly(p-Phenylene-terephthalamid)). Allerdings ist hier gegenläufig, dass die geringe Dichte und somit auch die geringe Wärmeleitfähigkeit, je nach Faserart, verloren gehen können. Des Weiteren kann der Einsatz von mehreren Additiven auch Komplikationen bei der Herstellung und beim Recycling des Materials hervorrufen. [94,124–134] Deshalb soll auf den Einsatz von Fasern verzichtet werden.

Eine weitere Möglichkeit ist, eine stabile Anbindung der MHGK an das PP zu erzielen. Mit diesem Lösungsansatz beschäftigt sich auch diese Arbeit. Durch eine angepasste Funktionalisierung beider Komponenten soll eine stabile Bindung zwischen beiden Komponenten erreicht werden um so die mechanische Festigkeit von reinem PP zu realisieren.

In der Literatur wurden hier bereits Lösungsansätze durch den Einsatz eines Haftvermittlers oder durch die Funktionalisierung der MHGK mittels Silanisierung untersucht. Jedoch zeigte sich, dass beide Varianten zwar einen geringeren Verlust der mechanischen Festigkeit bewirken, jedoch das Erreichen der Grundfestigkeit nicht realisiert werden kann (siehe Kapitel 2).

In dieser Arbeit soll aufgrund der nicht ausreichenden Verbesserung bzw. Erhaltung der Grundfestigkeit der Ausgangsmatrix eine Kombination aus beiden bereits erwähnten Funktionalisierungen erfolgen, d.h. Einsatz eines Haftvermittlers und Silanisierung der MHGK. Als Haftvermittler wird Maleinsäureanhydrid-gepropftes-Polypropylen (PP-g-MAH) gewählt, da sich hiermit eine homogene Mischung mittels Compoundierung mit dem PP erreichen lässt und dieser in der Industrie bereits erfolgreich eingesetzt wird. Da durch den Haftvermittler eine funktionelle Gruppe (MAH-Gruppe) zur Verfügung steht, musste eine passende organofunktionelle Gruppe für das Silan gefunden werden, die eine stabile Bindung mit der MAH-Gruppe des Haftvermittlers eingehen kann. Hier kommen Amino-Silane ins Spiel [10,135–139]. Bei einem Amino-Silan (Abbildung 35) ist mindestens ein Stickstoff-Element bzw. ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin vorhanden. R^1 kann Wasserstoff oder weitere verschiedene Gruppen sein. R^2 sind meist Methylengruppen $(-CH_2)_n$. R^3 ist die bereits beschriebenen hydrolysierbare Gruppe, die für die Kondensationsreaktion bei der Anbindung des Silans an die Füllstoffoberfläche entscheidend ist.

3 Motivation und Zielsetzung

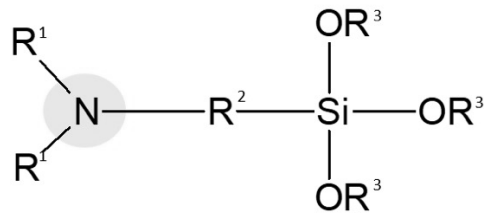


Abbildung 35 Chemische Struktur eines Amino-Silans.

Durch die Kombination von PP-g-MAH und einem Amino-Silan können chemisch stabile Bindungen in Form einer Amid-Bindung oder Imid-Bindung erzielt werden (Abbildung 36, Abbildung 37).

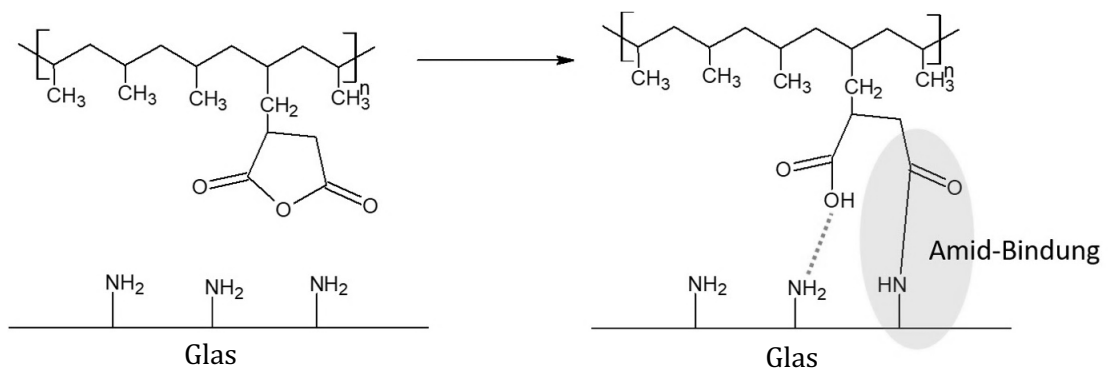


Abbildung 36 Anbindungsreaktion zwischen aminofunktionalisierten MHGK mit funktionalisierter PP-Matrix: Bildung einer Amid-Bindung sowie HBBs.

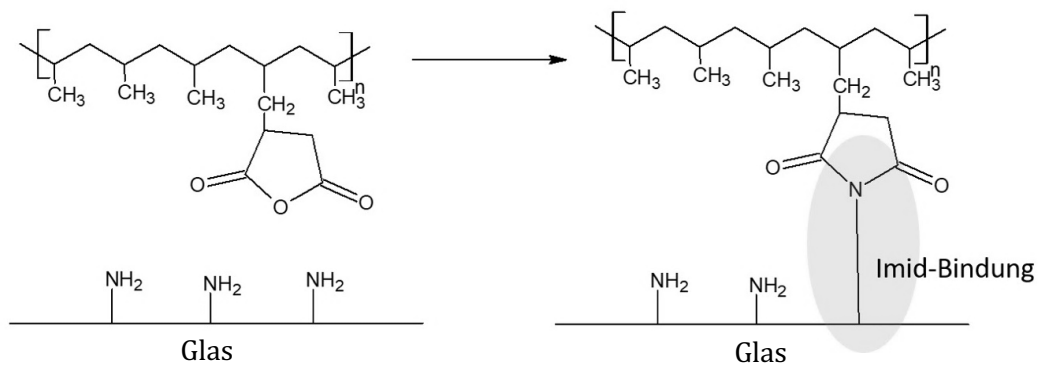


Abbildung 37 Anbindungsreaktion zwischen aminofunktionalisierten MHGK mit funktionalisierter PP-Matrix: Bildung einer Imid-Bindung.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es somit, die Wärmeleitfähigkeit von PP durch den Einsatz von MHGK zu reduzieren, um eine Anpassung der PP-Dübel an die EPS-Dämmplatten zu erreichen. Dies soll das Entstehen von Wärmebrücken und somit resultierende Wärmeverluste minimieren. Gleichzeitig soll durch eine angepasste Funktionalisierung beider Komponenten, eine stabile Anbindung der MHGK an die Matrix erfolgen um so die mechanische Festigkeit des Dübels zu erhalten oder sogar zu verbessern.

3 Motivation und Zielsetzung

In Abbildung 38 ist die experimentelle Vorgehensweise beschrieben. In einem ersten Schritt soll eine Vorauswahl des passenden MHGK-Typs getroffen werden. Hier ist entscheidend, dass die MHGK dem Verarbeitungsprozess, der bei PP aus einem Compoundierungs- und einem Spritzgussprozess besteht, standhalten. Es wurden deshalb vier MHGK mit unterschiedlichen Druckfestigkeiten und Wärmeleitfähigkeit/Dichte getestet. In einem weiteren Schritt sollen der passende Silan-Gehalt sowie der Haftvermittler-Gehalt bestimmt werden. Hier ist der entscheidende Faktor das Verhältnis der funktionellen Gruppen zueinander, da diese für die chemische Bindung und somit für deren Stärke ausschlaggebend ist.

Anschließend soll eine umfangreiche Charakterisierung der silanisierten MHGK erfolgen mit Hinblick auf eine schnelle Nachweismöglichkeit der Silane auf der MHGK-Oberfläche. Getestet werden hierfür drei verschiedene Silan-Typen sowie unterschiedliche spektroskopische Nachweismethoden. Zudem wird die thermische Stabilität der Anbindung überprüft, da dies relevant für die Verarbeitung ist.

Neben einem kurzen Einblick in die Herstellung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mittels Compoundierungs- und Spritzgussprozess, folgt eine ausführliche Charakterisierung. Neben Wärmeleitfähigkeitsmessungen und Dichtemessungen werden auch morphologische, thermische und mechanische Charakterisierungen durchgeführt. Ebenfalls wird eine Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften durchgeführt, sowie ein Flammenschutz-Test.

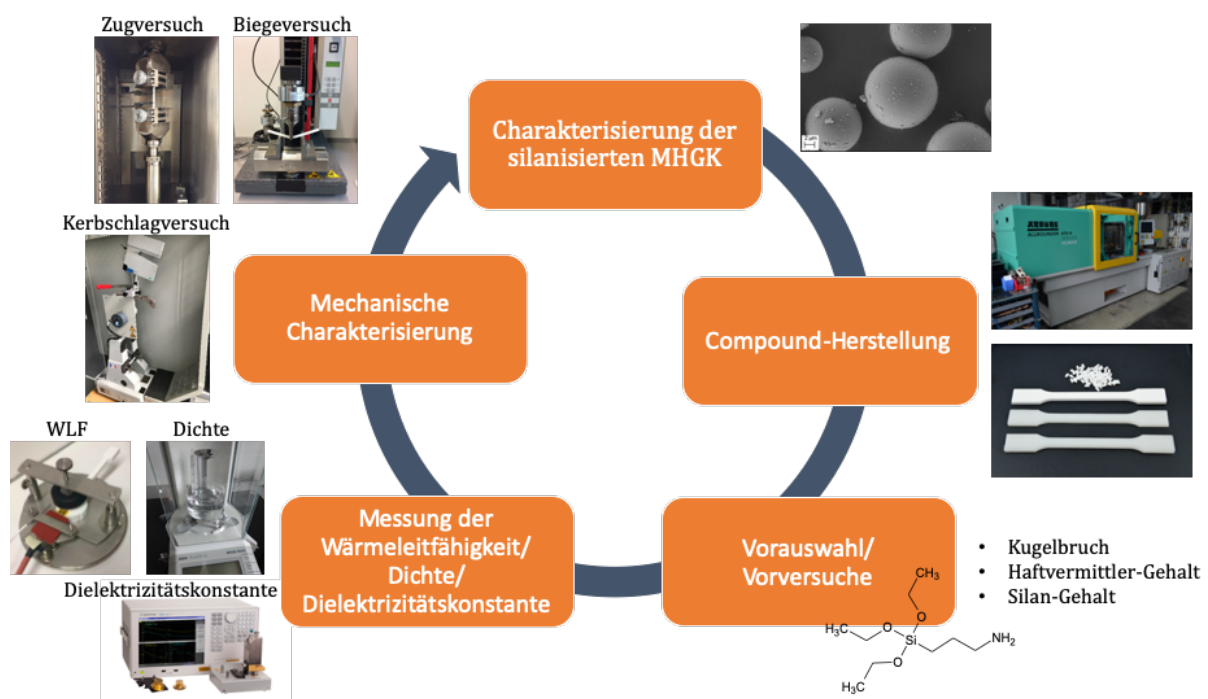


Abbildung 38 Graphische Darstellung der Vorgehensweise der Arbeit.

4. Materialien

4.1 Polypropylen und Haftvermittler

In der vorliegenden Arbeit wurden für die Herstellung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe als Matrix das Polypropylen (PP) BF970MO der Firma Borealis AG sowie als Haftvermittler Maleinsäureanhydrid-gepfropft-Polypropylen (PP-g-MAH, SCONA TPP 2112 GA) der Firma BYK Additives & Instruments eingesetzt. Beide Materialien lagen als Granulat vor. Charakteristische Eigenschaften beider Komponenten sind Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8 Charakteristische Eigenschaften des verwendeten PP und des PP-g-MAH.

	PP	PP-g-MAH
Hersteller	Borealis AG	BYK Additives & Industries
Handelsname	BF970MO	SCONA TPP 2112 GA
Dichte [g/cm³]	0,905	0,89-0,92
Schmelztemperatur T_m [°C]	130 - 170	155 - 170
E-Modul [MPa]	1500	-
Zugfestigkeit [MPa]	26*	-
Biegefestigkeit [MPa]	32*	-
Bruchdehnung [MPa]	27	-
MAH-Gehalt [Gew.-%]	0	0,9 – 1,2
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	0,253*	0,252*

Angaben aus dem Datenblatt der Hersteller [140–142],*Experimentell bestimmt

4.2 Mikrohohlglaskugeln

Als Füllstoff kamen unterschiedliche Mikrohohlglaskugel-Typen (MHGK) der Firma 3M Deutschland zum Einsatz. Sie lagen als weißes Pulver vor und unterscheiden sich in ihrer Dichte, ihrer Wärmeleitfähigkeit sowie in ihrer Druckfestigkeit. Bei der Wahl der MHGK war entscheidend, dass für den Compoundierungsprozess ein MHGK-Typ gefunden werden musste, der den auftretenden Kräften standhält. Zugleich sollte der Kugeltyp eine geringe Wärmeleitfähigkeit und Dichte aufweisen als die Matrix, um eine möglichst hohe Reduzierung dieser beiden Eigenschaften des PP zu erzielen.

4 Materialien

Die charakteristischen Eigenschaften der einzelnen MHGK-Typen sind in Tabelle 9 aufgelistet. In Abbildung 39 sind REM-Aufnahmen der unterschiedlichen MHGK-Typen abgebildet. Es lässt sich hier erkennen, dass bei jedem Kugeltyp die Kugeln separiert vorliegen.

Tabelle 9 Charakteristische Eigenschaften der verschiedenen Mikrohohlglasskugel-Typen von der Firma 3M: iM16K, S38HS, S28HS und S32HS.

	iM16K	S38HS	S28HS	S32HS
D50 [μm]	20	45	30	25
Dichte [g/cm^3]	0,46	0,38	0,28	0,32
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	0,143	0,118	0,088	0,100
Wandstärke [μm]	0,64	1,0		
Druckfestigkeit [MPa]	110	38,5	20,7	41,4

Angaben aus dem Datenblatt des Herstellers 3M [143]

Die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermittelte chemische Zusammensetzung der verwendeten MHGK ist Tabelle 10 zu entnehmen.

Tabelle 10 Chemische Zusammensetzung der verwendeten MHGK, bestimmt mittels RFA.

Oxid	Massenprozent
SiO_2	74,00
Al_2O_3	0,14
TiO_2	0,05
Na_2O	5,65
CaO	13,00
SO_2	0,09
B_2O_3	7,00

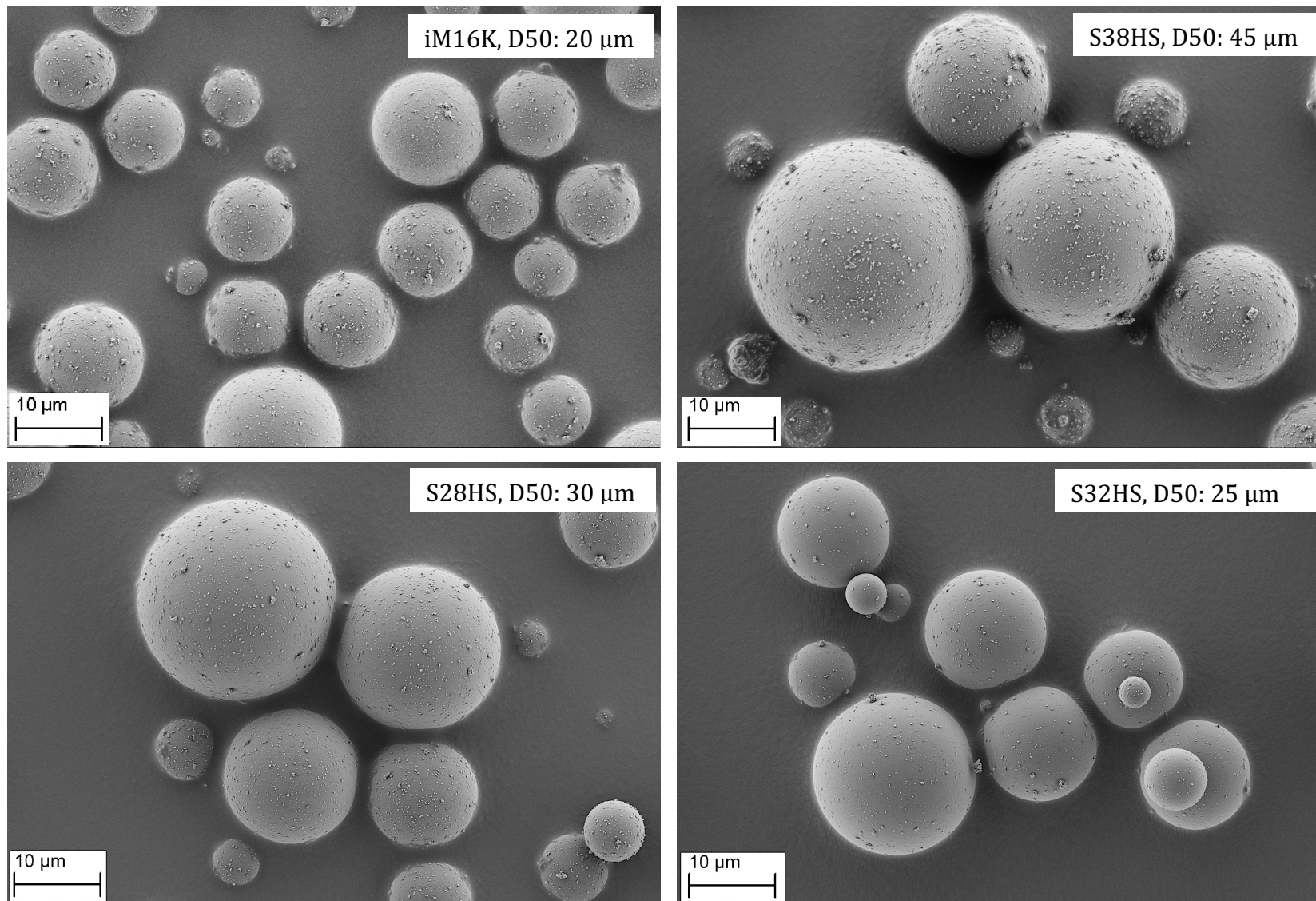


Abbildung 39 REM-Aufnahmen der verwendeten MHGK-Typen: iM16K, S38HS, S28HS und S32HS.

4.3 Silane

Für die Funktionalisierung der MHGK wurden drei verschiedene Silan-Typen der Firma Evonik Industries verwendet. Die chemische Strukturformel der einzelnen Verbindungen sind in Abbildung 40 dargestellt. Die charakteristischen Eigenschaften sind Tabelle 11 zu entnehmen.

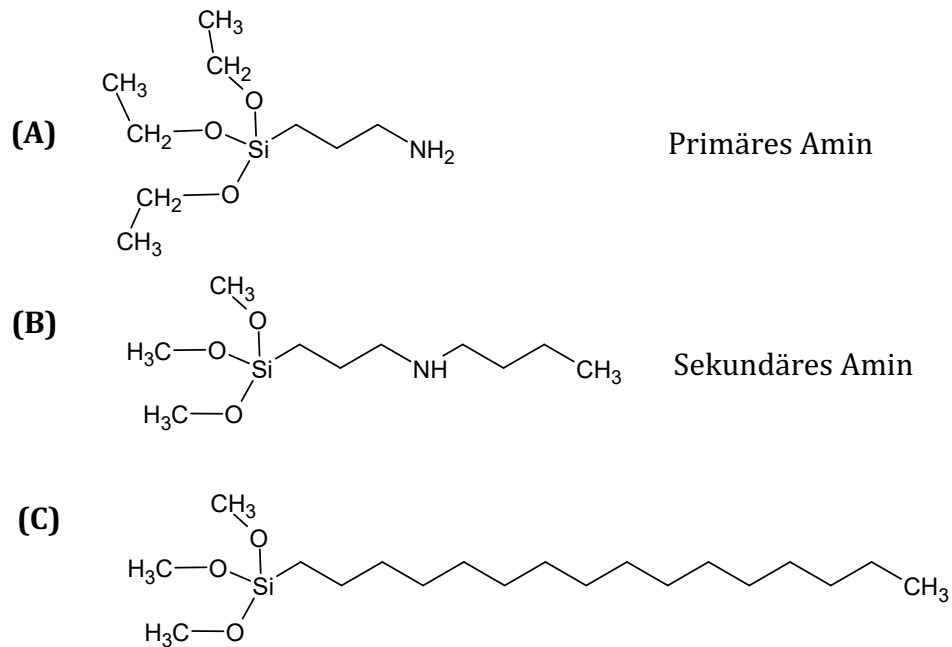


Abbildung 40 Chemische Strukturformel der verwendeten Silane
(A) AMEO, (B) Dynasylan 1189, (C) Dynasylan 9116.

4 Materialien

Bei der Auswahl der Silane wurde auf unterschiedliche funktionelle Seitengruppen geachtet. AMEO (3-Aminopropyltriethoxysilan) und Dynasylan 1189 (N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan), Aminosilane, weisen neben CH₂-Gruppen, als funktionelle Gruppe eine Amino-Gruppe auf. AMEO ist dabei ein primäres, 1189 ein sekundäres Amin. Durch diese beiden Silane soll eine stabile chemische Bindung in Form einer Amid- oder Imid-Bindung zwischen MHGK und Haftvermittler realisiert werden. Dynasylan 9116 (Hexadecyltrimethoxysilan) hingegen besitzt eine C₁₆-Seitengruppe. Hier sollte die Frage beantwortet werden, ob auch durch auftretende Verschlaufungen zwischen der Seitenkette des Silans und der PP-Kette die mechanische Stabilität erhalten werden kann. Zum Anderen sollten die Siedepunkte (200-260 °C) der verwendeten Silane vergleichbar oder höher mit dem Schmelzpunkt des eingesetzten Polypropylens sein, um ein Abdampfen der Silane beim Compoundierungs- und Spritzgussprozess zu verhindern. Dynasylan 9916 hat zwar einen deutlich geringeren Siedepunkt, allerdings konnten durch TGA-Messungen (siehe Kapitel 5.3 e)) gezeigt werden, dass durch die stabile chemische Bindung an die MHGK ein Abdampfen des Silans auch bei Temperaturen über 200 °C nicht stattfindet. Deshalb wurde dieses Silan ebenfalls mit in die Betrachtung gezogen.

Tabelle 11 Charakteristische Eigenschaften der verwendeten Silane: AMEO, Dynasylan 1189 und Dynasylan 9116.

	AMEO	Dynasylan 1189	Dynasylan 9116
Formel	Si(OC ₂ H ₅) ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	Si(OCH ₃) ₃ (C ₃ H ₆)NH(C ₄ H ₉)	Si(OCH ₃) ₃ C ₁₆ H ₃₃
Name	3-Amino-propyltriethoxysilan	N-(n-Butyl)-3-amino-propyltrimethoxysilan	Hexadecyl-trimethoxysilan
Dichte [g/cm³]	0,95	0,947	0,89
Siedepunkt [°C]	220	238	165
Molekulargewicht [g/mol]	221,37	235,40	346,62

Angaben aus dem Datenblatt des [144–146]

5 Experimentelle Methoden

5.1 Funktionalisierung der MHGK

Für die durchgeführte Funktionalisierung der MHGK wurde ein nasschemisches Verfahren, welches im Labormaßstab mittels eines rotierenden Pulverkolbens LABOROTA 20 der Firma Heidolph Instruments realisiert wurde, ausgewählt. Bei diesem Verfahren wurde das zu beschichtende Material in Ethanol vorgelegt und nach anschließender Zugabe des Silans unter Inert-Atmosphäre (Argon) auf 60 °C erhitzt und für 60 min gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die silanierten MHGK von der Reaktionslösung mittels Filterung abgetrennt, mit Ethanol gewaschen und bei 80 °C im Trockenschrank für mindestens 24 h getrocknet. Es wurden dabei vier verschiedene Konzentrationsreihen (0,5, 1,0, 2,0 und 5,0 Gew.-% bezogen auf die MHGK) hergestellt. Die verwendeten Parameter sind Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12 Parameter für die Silanisierung der MHGK im Labormaßstab pro Ansatz.

MHGK	400 g
Ethanol	4 l
Silan	0,5; 1,0; 2,0; 5,0 Gew.-%
Argonspülung	1 mL/min
Temperatur	60 °C
Beschichtungszeit	60 min

5.2 Herstellung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe

5.2.1 Compoundierung

Für die Herstellung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe kam zunächst ein entwickelter Doppelschneckenextruder der Firma Berstorff (Skizze siehe Abbildung 41) zum Einsatz. Hierbei wird das Polymergranulat über einen Einfülltrichter bei ca. 40 °C in den Doppelschneckenextruder eingewogen. Mit einer Drehzahl von 400 rpm wird das Polymer durch den Schneckenraum befördert und dabei auf 210 °C erhitzt. Da die TGA-Messung der silanierten MHGK zeigte, dass es bei diesen Temperaturen zu keinem Abbau des aufgetragenen Silans kommt, konnte somit die Prozessierung mit einem optimalen Temperaturprofil der Anlage durchgeführt werden. Im Segment 6 werden die MHGK in unterschiedlichen Volumenanteilen (20, 30, 40, 50 Vol.-%) über einen weiteren Einfülltrichter (Side Feeder) der Polymerschmelze zugeführt. Nach Segment 9 wird der resultierende Verbundwerkstoffstrang über ein Wasserbad in einen Stranggranulator geleitet und zum Granulat zerkleinert.

Bei der eingesetzten Anlage werden die MHGK erst relativ spät und nicht, wie üblich für Additive und Füllstoffe, im Segment 4 vor den Mischelementen der Polymerschmelze zugegeben

5 Experimentelle Methoden

werden. Grund hierfür ist, dass die MHGK während des Mischvorganges, vorallem im Aufschmelzprozess, hohen Scherkräften ausgesetzt sind, wodurch es, je nach Kugeltyp, zu Kugelbruch kommen kann. Dies tritt vorallem bei MHGK-Typen auf, die eine geringe Druckfestigkeit aufweisen. Trotz später MHGK-Zugabe kann durch eine angepasste Schneckenengeometrie eine homogene Mischung erfolgen und gleichzeitig der Kugelbruch, im Vergleich zu Standard-Compoundierungsvorgängen, laut 3M Deutschland um 33 % gesenkt werden. Die verwendeten Parameter sind Tabelle 13 zu entnehmen.

Tabelle 13 Verwendete Parameter bei der Herstellung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mittels angepasstem Doppelschneckenextruders.

Schneckendurchmesser	2x25 mm
L/D-Verhältnis	55
Drehzahl (gleichläufig)	400 rpm
Temperaturprofil Extruder [°C]	40-195-200-210 (6x)
Volumenanteile MHGK [Vol.-%]	20, 30, 40, 50
Silane	AMEO, 1189, 9116
Silangehalt [Gew.-% bezogen auf MHGK]	0,5, 1,0, 2,0, 5,0

5 Experimentelle Methoden

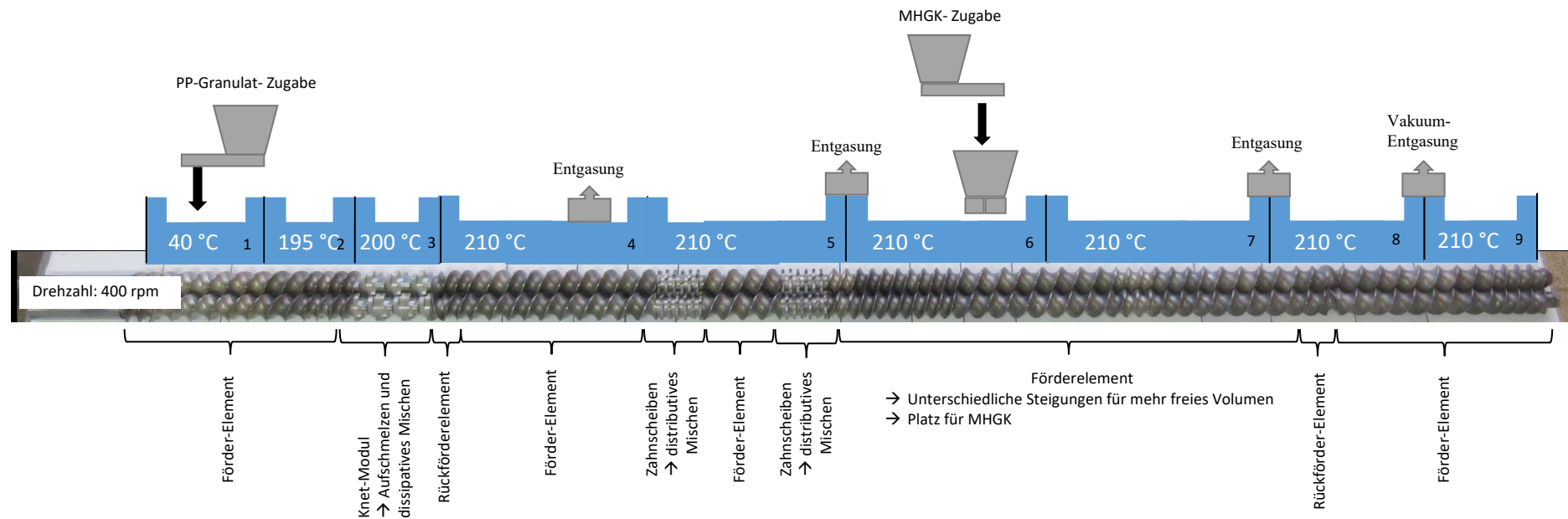


Abbildung 41 Skizze des verwendeten Doppelschnecken-Extruders der Firma 3M Deutschland zur Herstellung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe.

5 Experimentelle Methoden

5.2.2 Spritzguss

Das erhaltene PP-MHGK-Verbundwerkstoff-Granulat wurde anschließend mittels einer Spritzgussanlage (Arburg 470 H 1000 – 170) mit den Parametern aus Tabelle 14 zu Probekörpern verarbeitet. Als Probekörper wurden Zugstäbe (DIN EN ISO 3167, Typ A) angefertigt, da aus dieser Geometrie alle weiteren benötigten Probekörper (Biegestäbe, Kerbschlagproben, usw.) hergestellt werden können. Zusätzlich wurde für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante jeweils Platten mit den Maßen 50 x 50 x 2 mm hergestellt (Abbildung 42). Die eingesetzten Parameter sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14 Verwendete Parameter für den Spritzgussvorgang zur Herstellung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe.

Werkzeugtemperatur [°C]	30
Temperatur Extruder [°C]	50-200-220-240 (3x)-240
Staudruck [bar]	40
Geschwindigkeit [mm/s]	40
Schneckendurchmesser [mm]	30
Dosiertvolumen [cm³]	46
Kühlzeit [s]	13
Spritzdruck [bar]	216 (PP), 295 (PP+MHGK)
Nachdruck [bar]	½ Spritzdruck (15s)

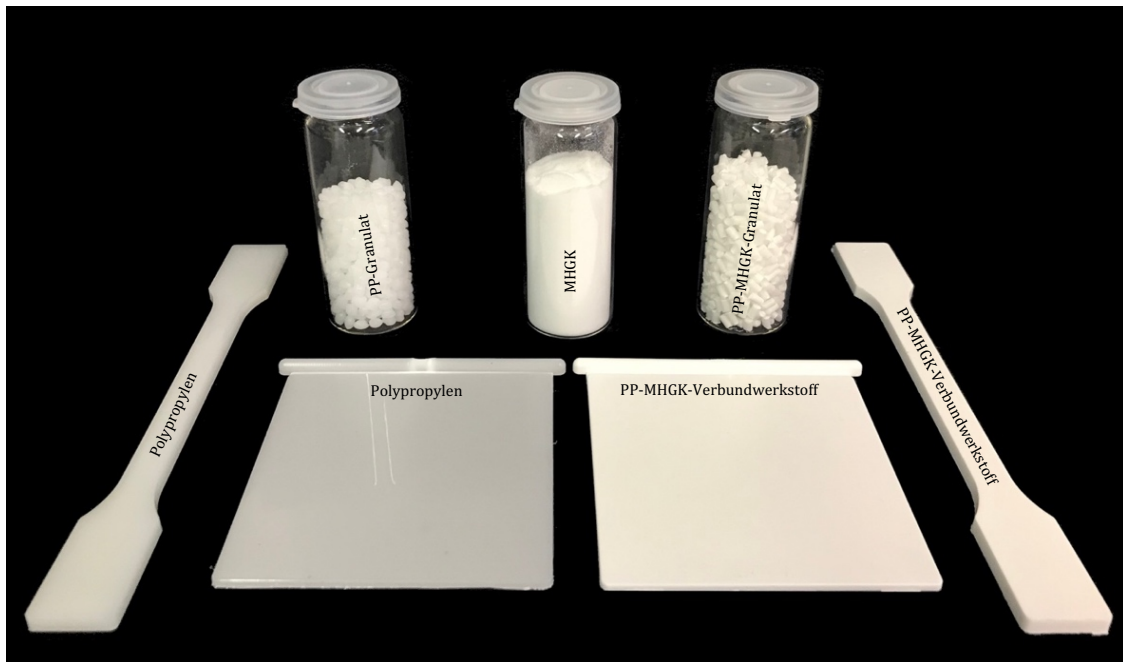


Abbildung 42 PP-Granulat, MKHGK und PP-MHGK-Verbundwerkstoff-Granulat sowie daraus gefertigte Spritzgussteile.

5.3 Charakterisierungsmethoden

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Charakterisierungsmethoden erläutert, die für die silanisierten MHGK und für die PP-MHGK-Verbundwerkstoffe angewandt wurden.

Das Ziel der eingesetzten Charakterisierungsmethoden für die silanisierten MHGK war es eine Methode zu finden, die es ermöglicht, die einzelnen Silane auf der MHGK-Oberfläche zu detektieren. Eine positive Silanisierung war bis dato nur über das Rieselverhalten feststellbar. Deswegen wurden verschiedene Nachweismethoden untersucht (a) bis (g).

a) Ninhydrin-Test

Ein einfacher Schnelltest für den Nachweis von Aminen ist der sogenannte Ninhydrin-Test. In Abbildung 43 ist der chemische Reaktionsweg dieses Tests schematisch aufgezeigt. Bei einer primären Amino-Gruppe reagiert ein Ninhydrin-Molekül mit dieser zu einem Imid. Unter Abspaltung eines Alkohols durch Hydrolyse wird ein neues primäres Amin gebildet. Durch eine Kondensationsreaktion mit einem zweiten Ninhydrin-Molekül bildet sich unter Abspaltung von Wasser ein Farbstoff (violett), auch Ruhemanns Purpur genannt [147,148].

Bei einer sekundären Amino-Gruppe kann die Amino-Gruppe nicht auf das Ninhydrin übertragen werden, weshalb sich ein gelbes Additionsprodukt zwischen einem Ninhydrin-Molekül und der Amino-Gruppe bildet (Abbildung 44) [148].

5 Experimentelle Methoden

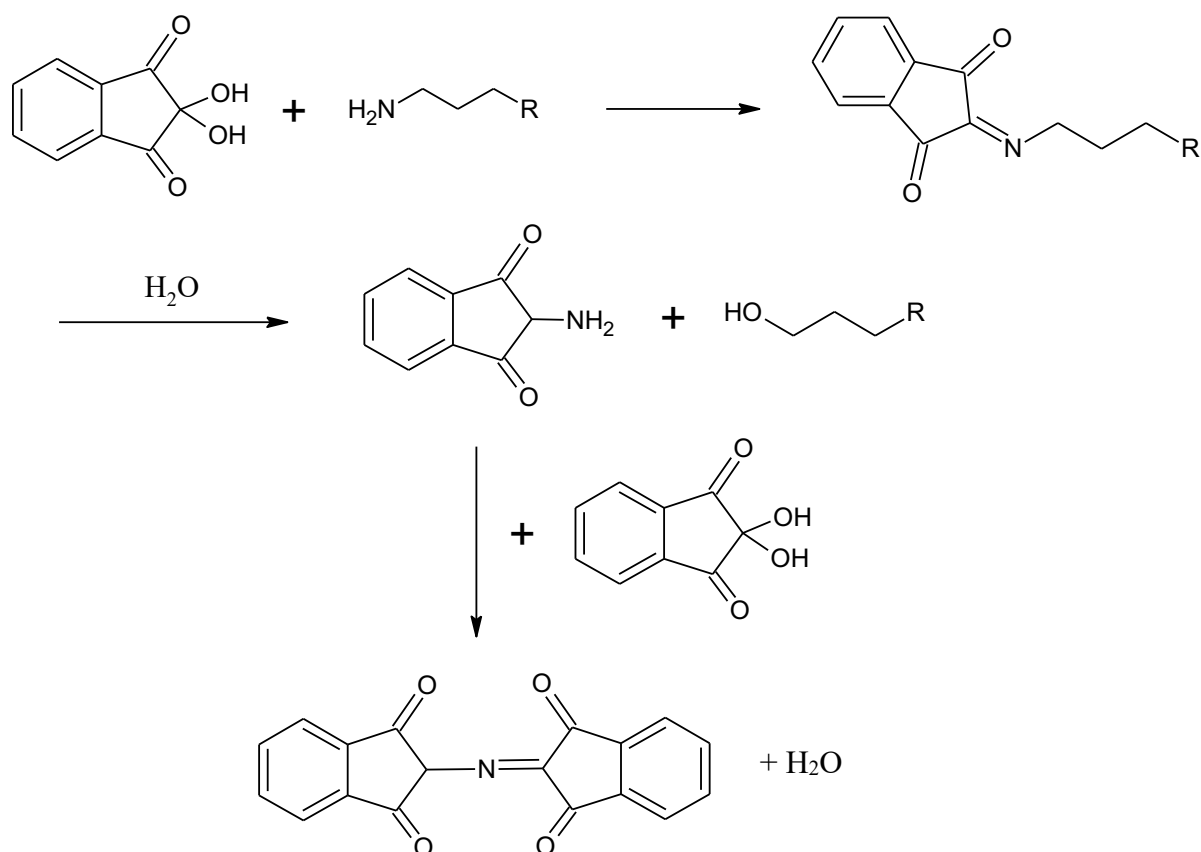


Abbildung 43 Chemischer Reaktionsweg des Ninhydrin-Tests für den Nachweis von primären Amino-Gruppen. [148]

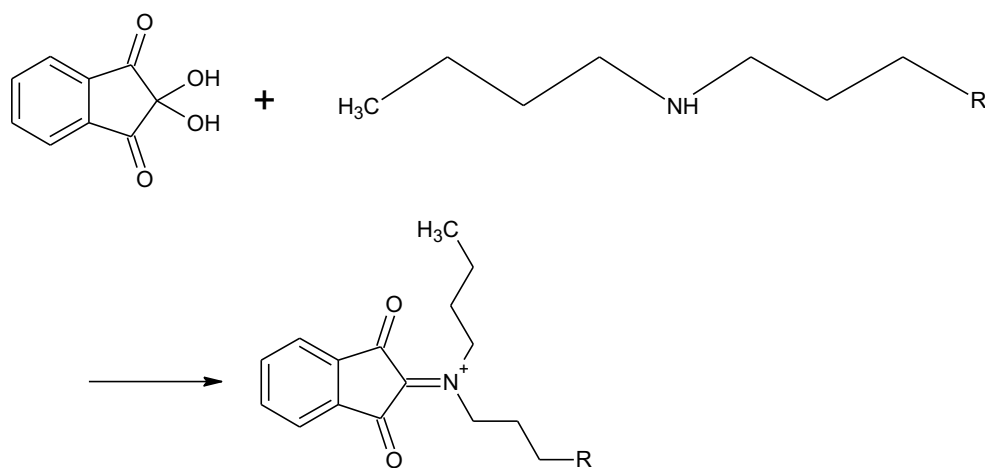


Abbildung 44 Chemischer Reaktionsweg des Ninhydrin-Tests für den Nachweis von sekundären Amino-Gruppen. [148]

Für den Nachweis bei den reinen Silanen wurden 1 mL auf 10 mL einer 1 % igen Ninhydrin-Lösung (Sigma Aldrich) gegeben. Die Reaktion findet bei Raumtemperatur instantan satt. Für den Nachweis der silanisierten MHGK wurden 0,2 g MHGK mit 10 mL einer 1 % igen Ninhydrin-Lösung (Sigma Aldrich) versetzt. Da bei der Silanisierung nur ein Gewichtsanteil von max. 5 Gew-% Silan eingesetzt wurde und somit nur wenige Endgruppen zur Verfügung stehen, wurde die Reaktionslösung zunächst kräftig geschüttelt und anschließend bei 80 °C im Trockenschrank zur

5 Experimentelle Methoden

Reaktion gebracht. Durch die Energiezufuhr wird die Reaktion beschleunigt. Nach ca. einer Stunde wurde die Lösung aus dem Ofen geholt, erneut kräftig geschüttelt, und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Diese Methode wurde durch Absprache mit der Firma Evonik, von der auch die Silane bezogen wurden, erstellt.

b) Kernspinresonanz-Spektroskopie

Die Kernspinresonanz-Spektroskopie, kurz NMR, wird häufig zur Strukturaufklärung in der organischen Chemie eingesetzt. Sie basiert darauf, dass sich bei Kernen mit ungerader Nukleonenzahl (z.B. C 13) ein magnetisches Moment zeigt. Wird ein äußeres Magnetfeld angelegt, finden sogenannte Präzessionsbewegungen der Kerne statt. Die hierfür verbrauchte Energie kann gemessen und in Spektren umgewandelt werden. Durch die so gefundenen Spektren kann die Anwesenheit verschiedener Stoffe schon in geringen Mengen festgestellt werden [149].

In dieser Arbeit wurde für die Charakterisierung der silanierten MHGK ein ^{13}C -Festkörper-NMR (Advanced II 300 der Firma Bruker) eingesetzt. Ziel war es dabei, die Silane auf der Glasoberfläche detektieren zu können um somit eine erfolgreiche Silanisierung nachweisen zu können. Gemessen wurde in einem 4 mm Probenkopf bei einer Rotation von 12,5 kHz und einer Kontaktzeit von 3 ms. Von den reinen Silanen wurden ein ^{13}C -Flüssig-NMR aufgenommen. Um zu überprüfen, ob die Silane stabil angebunden sind, wurden die silanierten MHGK zudem mit Wasser und Aceton gewaschen und das Waschwasser mittels ^1H -Flüssig-NMR (Bruker DRX 500 mit Kryo-Probenkopf) untersucht. Als Referenzpeak für die Flüssig-NMR wurde für alle Messungen CDCl_3 (7,26 ppm) gewählt.

c) Photoelektronen-Spektroskopie

Elektronen können durch Ionisierung mit Photonen aus inneren Schalen, Molekülorbitalen oder aus der Valenzschale entfernt werden. Durch die gemessene kinetische Energie dieser Elektronen kann bei bekannter Photonenenergie die Bindungsenergie berechnet werden. Dadurch, dass jedes Element charakteristische Bindungsenergien aufweist, kann so auf einzelne Atome geschlossen werden. Um fest gebundene Rumpfelektronen zu entfernen, benötigt es annähernd monochromatische Röntgenstrahlung, zum Beispiel die K_α -Linie von Aluminium (1487 eV). Diese Technik wird deshalb auch (Röntgen-)Photoelektronen-Spektroskopie, kurz XPS genannt [79]. Diese Methode wurde ebenfalls eingesetzt, um die Silane an der Oberfläche der Glashohlkugeln nachweisen zu können.

Für die Charakterisierung der silanierten MHGK wurden diese vorher getrocknet und anschließend mit einem PHI 5000 Versaprobe III Scanning XPS Microprobe vermessen. Die verwendeten Parameter sind Tabelle 15 zu entnehmen.

Tabelle 15 Verwendete Parameter für die XPS-Messungen der MHGK.

Anodenspannung	15 kV
Anodenleistung	50 W
Durchlassenergie	26 eV
Messzeit	50 ms
Messgröße	0,05 eV

d) Raman-Spektroskopie

Mit der Raman-Spektroskopie können Schwingungsfrequenzen bestimmt werden. Durch charakteristische Spektren, in diesem Fall Schwingungsbanden, einzelner Moleküle kann dadurch auf die Atome geschlossen werden. Hierfür wird die Probe mit energiereicher Quanten (z.B. He-Ne-Laser: $\lambda = 632,8 \text{ nm}$; $\tilde{\nu} = 15802 \text{ cm}^{-1}$) bestrahlt, welche mit den Molekülen wechselwirken und in einen angeregten Schwingungszustand überführt wird. Der entscheidende Effekt für die Raman-Spektroskopie ist, dass die Moleküle nicht mehr in den Grundzustand (Rayleigh-Streuung), sondern in den 1. angeregten Zustand (Raman-Streuung) zurückfallen. Die dadurch auftretenden Schwingungsbanden werden Stokes-Linien genannt [79]. Auch hier war das Ziel, die unterschiedlichen Silane auf der Glasoberfläche detektiert zu können. Vermessen wurden die Proben mit einem Raman-Spektrometer alpha 300 RA+ der Firma WITec und folgenden Parameter (Tabelle 16):

Tabelle 16 Verwendete Parameter für die Raman-Messungen der MHGK.

Laser Power	40 mW
Anregungswellenlänge	531,974 nm
Integrationszeit	0,63543 s
Wiederholungen	50

e) Thermogravimetrische Untersuchung

Die Thermogravimetrische Untersuchung, (TGA) zählt zu den thermischen Charakterisierungsmethoden. Hierbei wird die Masseänderung einer Probe kontinuierlich in Abhängigkeit der Temperatur in einer definierten Atmosphäre (inert oder oxidierend) gemessen. Eine Änderung der Masse tritt dann auf, wenn Verdampfungsreaktionen, Zersetzungen oder chemische Reaktionen stattfinden. Durch die TGA ist es somit möglich, das thermische Zersetzungsverhalten einer Probe zu untersuchen [150]. In dieser Arbeit wurde die TGA für die

5 Experimentelle Methoden

Untersuchung der Stabilität der Silan-Anbindung an die MHGK-Oberfläche herangezogen. Die Proben wurden dabei an einem Vertex 70 (Bruker) gekoppelt mit einer STA 449C Jupiter (Netsch) vermessen. Es wurden dabei drei verschiedene Atmosphären (synthetische Luft, Sauerstoff O₂ und Stickstoff N₂) untersucht (Tabelle 17).

Tabelle 17 Verwendete TGA-Parameter für die Messung der funktionalisierten MHGK.

Temperaturprofil [°C]	25 bis 400
Aufheizrate / Abkühlrate [K/min]	5
Atmosphäre	synthetische Luft, O ₂ , N ₂

Für die Verbundwerkstoffe wurde ebenfalls TG-Messungen durchgeführt. Die hergestellten Verbundwerkstoffe (Pellets) wurden mit folgenden Parametern (Tabelle 18) vermessen. Es wurde sich dabei für synthetische Luft als Messgas entschieden, um realitätsnahe Bedingungen zu schaffen. Wie auch schon bei den Pulverproben wurde ein Vertex 70 (Bruker) gekoppelt mit einer STA 449C Jupiter (Netsch) für die Messungen verwendet.

Tabelle 18 Verwendete Parameter für die TGA der einzelnen Verbundwerkstoffe.

Temperaturprofil	RT – 600°C - RT
Heizrate [K/min]	10
Gas	synthetische Luft
Haltezeit [min]	-

f) Spezifische Oberfläche

Da die spezifische der MHGK einen Einfluss im Verarbeitungsprozess (größere Oberfläche bedeutet mehr Reibung, was wiederum zu höherem Kugelbruch führen kann) haben kann, wurde diese ebenfalls bestimmt. Die Bestimmung wurde mit der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) durchgeführt, bei der die spezifische Oberfläche mittels Adsorption von Gasmolekülen an der Festkörperoberfläche bestimmt wird. Gemessen wurde dabei mit Stickstoff an einem ASAP 2010 Physisorption der Firma Micromeritics. Vor jeder Messung wurden die Proben evakuiert und bei 50 °C ausgeheizt. Für die anschließende Bestimmung der BET wurde eine 55-Punkt-Messung von 0,01 – 0,995 Psi durchgeführt, um sowohl eine Absorptionskurve als auch eine Desorptionskurve zu erhalten. Die spezifische Oberfläche wurde dabei bei 77 K (-196,15 °C) mit einer 8-Punkt-Messung zwischen 0,06 und 0,20 Psi bestimmt.

g) Dichte

Die Dichte der *Pulver-Proben* wurden mittels eines Helium-Pyknometers bestimmt. Dieses Messprinzip beruht auf der Verdrängung eines Messgases (hier: Helium), in einem vorher definierten Messraumvolumen. Zur Dichtebestimmung kam ein AccuPyc™ 1330 Pycnometer der Firma Micromeritics Instruments mit einem Probenkammervolumen von 10 cm³ zum Einsatz. Gemessen wurde bei Raumtemperatur und das Gleichgewicht wurde bei ca. 1,34 bar (19,5 Psi) eingestellt. Bei den einzelnen Messungen wurde zunächst 10 Mal gespült bevor die Probe 10 Mal vermessen und das Ergebnis anschließend gemittelt wurde.

Die Dichte der *Verbundwerkstoffe* wurden im Gegensatz zu dem Pulver-Proben nach dem Archimedisches Prinzip bestimmt [151]. Bei diesem Prinzip wird die Masse der Probekörper an Luft und unter Wasser mittels einer Feinwaage bestimmt und anschließend mit der Gleichung 5.3.2.2.1 die Dichte berechnet.

$$\rho_{Probe} = \frac{m_{Probe\ an\ Luft} \cdot \rho_{Wasser\ [bei\ RT]}}{m_{Probe\ an\ Luft} - m_{Probe\ unter\ Wasser}} \quad (5.3.2.2.1)$$

Granulat:

Bei den Granulat-Proben wurden 15 Granulat-Partikel je Verbundwerkstoff für die Dichtebestimmung verwendet. So konnte eine Mittelung über mehrere Partikel gewährleistet werden.

Zugprüfstab:

Für die Dichtebestimmung der Zugstäbe wurden drei gleich große Probekörper (Abbildung 45) aus einem Zugprüfstab präpariert und für die Dichtebestimmung verwendet. Die erhaltenen Werte wurden ebenfalls gemittelt.

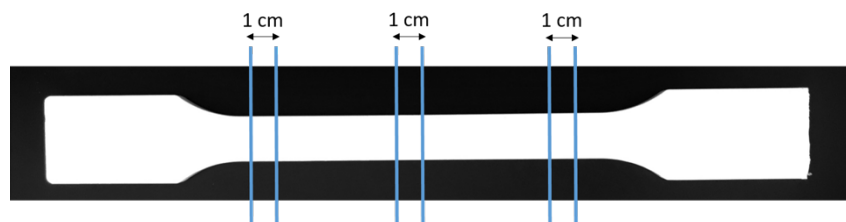


Abbildung 45 Zuschnitt der Messprobekörper für die Dichtemessung aus einer Zugstabprobe.

5 Experimentelle Methoden

Eine Vorhersage der zu erwartenden Dichte konnte vorab mittels der Mischungsregel [152] (5.3.2.2.2) berechnet werden:

$$\rho_{\text{Verbundwerkstoff}} = \frac{(\rho_{\text{MHGK}} \cdot \Phi_{\text{MHGK}}) + (\rho_{\text{PP}} \cdot \Phi_{\text{PP}})}{\Phi_{\text{MHGK}} + \Phi_{\text{PP}}} \quad (5.3.2.2.2)$$

mit $\rho_{\text{Verbundwerkstoff}}$ = Dichte des Verbundwerkstoffes;

ρ_{MHGK} = Dichte der MHGK; ρ_{PP} = Dichte von PP;

Φ_{MHGK} = Volumenanteil des Füllstoffes; Φ_{PP} = Volumenanteil von PP

In Abbildung 46 ist die berechnete theoretische Abnahme der Dichte einer PP-Matrix gegen den Volumenanteil an verschiedenen MHGK aufgetragen (iM16K: 0,46 g/cm³; S38HS: 0,38 g/cm³; S28HS: 0,28 g/cm³; S32HS: 0,32 g/cm³). Es lässt sich deutlich ein lineares Verhalten zwischen Dichte und Füllstoffgehalt feststellen. Mit einem Füllstoffgehalt von 50 Vol.-% kann die Dichte je nach MHGK-Typ um bis zu 30 % reduziert werden.

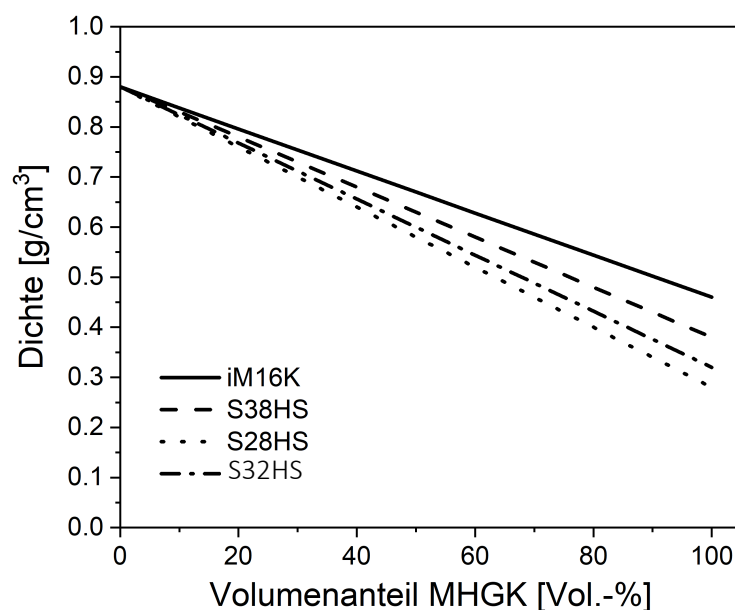


Abbildung 46 Theoretische Abnahme der Dichte einer PP-Matrix mit steigendem Füllstoffgehalt an MHGK berechnet mittels Mischungsregel.

h) Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Verbundwerkstoffe wurde mittels Hot Disc an einem Thermal Constants Analyser TPS 2500 S der Firma Hot Disk AB nach DIN EN ISO 22007-2 durchgeführt. Vermessen wurden hierfür je zwei Zugstäbe Typ A bei Raumtemperatur (23 °C) mit einem Kapton-Sensor C5501 bei einer Messzeit von 10 s und einer Heizleistung von 20 mW. Die theoretische Abnahme der Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Verbundwerkstoffe kann mittels der Maxwell-Gleichung [68,70,120–122] (5.3.2.2.1) berechnet werden:

$$\lambda_{\text{Verbundwerkstoff}} = \lambda_{PP} \cdot \left(\frac{\lambda_{MHGK} + 2\lambda_{PP} + 2\Phi(\lambda_{MHGK} - \lambda_{PP})}{\lambda_{MHGK} + 2\lambda_{PP} - \Phi(\lambda_{MHGK} - \lambda_{PP})} \right) \quad (5.3.2.2.1)$$

mit $\lambda_{\text{Verbundwerkstoff}}$ = Wärmeleitfähigkeit der Verbundwerkstoffe;

λ_{PP} = Wärmeleitfähigkeit von PP; λ_{MHGK} = Wärmeleitfähigkeit der MHGK;

Φ = Volumenanteil des Füllstoffes

In Abbildung 47 ist die theoretische Abnahme der Wärmeleitfähigkeit einer PP-Matrix für verschiedene MHGK-Typen (iM16K: 0,143 W/mK; S38HS: 0,118 W/mK; S28HS: 0,088 W/mK; S32HS: 0,100 W/mK) gegen den Volumenanteil aufgetragen. Mit einem Füllstoffgehalt von 50 Vol.-% kann hier theoretisch eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit von bis zu 30 % je nach MHGK-Typ erzielt werden.

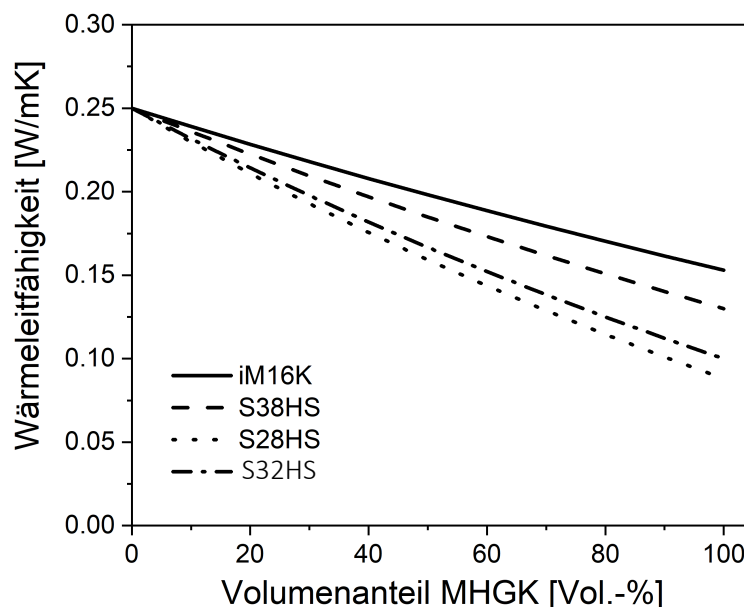


Abbildung 47 Theoretische Abnahme der Wärmeleitfähigkeit einer PP-Matrix mit steigendem Füllstoffgehalt an MHGK berechnet mittels der Maxwell-Gleichung.

i) Morphologische Untersuchung

Für elektromikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen nach der mechanischen Prüfung (Zugversuch) der Probekörper wurden diese zunächst mit einem Cressington HR208 Sputtergerät mit integriertem Cressington MTM20 Schichtdickenmesser mit 1,3 nm Platin besputtert und anschließend mit einem LEO 1530 Zeiss des Bayrisches Polymer Institut (BPI) der Universität Bayreuth bei einer Anregungsspannung von 3 kV untersucht.

j) Differential-Scanning-Kalorimetrie

Die Differential-Scanning Kalorimetrie, kurz DSC, gibt ebenfalls Aufschlüsse über das thermische Verhalten von Stoffen. Die DSC ist ein Verfahren zur Messung der aufgenommenen und abgegebenen Wärmemenge einer Probe beim Aufheizen, Abkühlen oder in einem isothermen Prozess. Sie gibt Aufschluss über den Glasübergang, das Kristallisationsverhalten sowie das Schmelzverhalten [150,153]. Wichtig für diese Arbeit war hierbei die Bestimmung der Schmelztemperatur für den Herstellungsprozess der Verbundwerkstoffe sowie der Kristallisationsgrad, da dieser Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben kann. Vermessen wurden die Granulat-Proben an einem TGA/DSC STARe System von Mettler Toledo mit folgenden Parametern (Tabelle 19). Die Messungen wurden durch die Firma 3M Deutschland durchgeführt.

Tabelle 19 Verwendete Parameter für die DSC-Messungen der einzelnen Verbundwerkstoffe.

1 Aufheizen	- 50 °C bis 250 °C
1 Abkühlen	250 °C bis -50 °C
2 Aufheizen	-50 °C bis 250 °C
Heizrate	10 K/min
Atmosphäre	N ₂

k) Mechanische Untersuchung

Neben der thermischen Charakterisierung ist bei Polymeren Werkstoffen auch die mechanische Charakterisierung von großer Bedeutung. Deshalb wurden von den hergestellten Verbundwerkstoffe Zugversuche, Biegeversuche und Kerbschlagzähigkeits-Versuche sowie Kriechversuche durchgeführt.

Zugversuch

Für die Bestimmung der Zugfestigkeit und des E-Moduls der Verbundwerkstoffe wurde eine Zugprüfanlage Zwick Roell Z1475 mit einer 100 kN Kraftmessdose verwendet. Geprüft wurde nach DIN EN ISO 527-2 mit einem spritzgegossenen Prüfkörper vom Typ 1A. Zur Bestimmung des Moduls mit einem Kontaktensometer wurde eine Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min, anschließend eine Geschwindigkeit von 50 mm/min gewählt. Die Prüfungen wurden bei drei verschiedenen Temperaturen ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) durchgeführt. Von jedem Verbundwerkstoff wurden mindestens fünf Prüfstäbe vermessen.

Biegeversuch

Um die Biegefestigkeit der Verbundwerkstoffe zu ermitteln wurden zunächst der Steg des Zugprüfstabes mittels einer Säge (DIADISC 6200 der Firma Mutronic) herausgesägt, um den normgerechten Prüfstab ($80 \times 10 \times 4\text{ mm}^3$, Steg des Zugprüfstab Typ 1A, Abbildung 48) zu erhalten. Für die Biegeprüfung wurden mindestens fünf Prüfkörper an einer Zwick Roell Z050 mit einer 2,5 kN Traverse nach DIN EN ISO 178 vermessen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min durchgeführt.

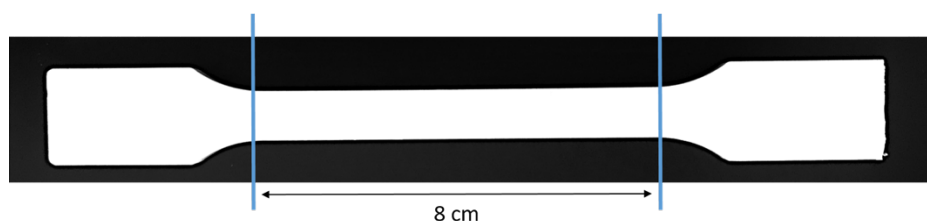


Abbildung 48 Zuschnitt der Messprobekörper für den Biegeversuch aus einer Zugstabprobe.

Kerbschlagbiegeprüfung nach Charpy

Die Kerbschlagzähigkeit der Verbundwerkstoffe wurde mit gekerbten Prüfkörpern nach DIN EN ISO 179 bestimmt. Hierfür musste zunächst ebenfalls der Steg des Zugprüfstabes ($80 \times 10 \times 4\text{ mm}^3$) mittels einer Säge (DIADISC 6200 der Firma Mutronic) herausgesägt werden, um den normgerechten Prüfstab zu erhalten. Die Kerbe ($0,25 \pm 0,05\text{ mm}$) wurde mit einem normgerechten Sägeblatt an der gleichen Säge eingebracht (Abbildung 49). Die

5 Experimentelle Methoden

Kerbschlagprüfung wurde mit mindestens fünf Prüfstäben an einer Zwick/Roell RKP 5113 mit einem 50 J Hammer bei Raumtemperatur durchgeführt.

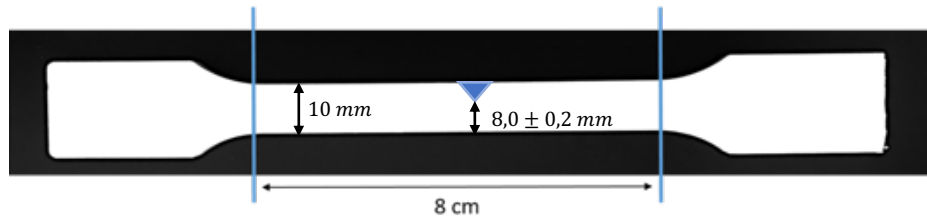


Abbildung 49 Zuschnitt der Messprobekörper für den Charpy-Versuch aus einem Zugstabprobe.

Kriechversuch

Da im Rahmen dieser Arbeit kein zeitlich vollständiger nach DIN EN ISO 899-1:2003 durchgeführter Kriechversuch möglich war, wurde eine verkürzte Prüfzeit von 240 h festgelegt. Geprüft wurde dennoch normgerecht mit einem Zugprüfstab Typ 1A an einer Zwick 010 S-1474. Die Prüfung erfolgte bei Raumtemperatur mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min und einer Belastung von 5 MPa. Die Belastung entspricht dabei 20 % der Zugfestigkeit des jeweiligen Materials.

I) Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften, Dielektrizitätskonstante ϵ' und dielektrischer Verlustfaktor $\tan\delta$, der einzelnen Verbundwerkstoffe wurden an einem Impedanzmessgerät E4991B Impedance Analyzer der Firma Keysight Technologies bestimmt. Vermessen wurden hierfür die hergestellten Platten bei Raumtemperatur in einem Frequenzbereich von 1 MHz bis 1 GHz und einer Spannung von 30 mV. Es wurde an drei verschiedenen Stellen gemessen und die erhaltenen Werte gemittelt. Eine theoretische Berechnung der Abnahme der Dielektrizitätskonstante kann dabei mit folgender Gleichung (Maxwell-Garnett-Modell [154]) bestimmt werden:

$$\epsilon_{\text{Verbundwerkstoff}} = \epsilon_{PP} \left(1 + 3\Phi \frac{1 - \frac{\epsilon_{PP}}{\epsilon_{MHGK}}}{1 - \Phi + \frac{\epsilon_{PP}}{\epsilon_{MHGK}}(2 + \Phi)} \right) \quad (5.3.2.6.1)$$

mit $\epsilon_{\text{Compound}}, \epsilon_{PP}, \epsilon_{MHGK}$ = Dielektrizitätskonstanten von Compound, PP und MHGK,
 Φ = Volumenanteil der MHGK.

5 Experimentelle Methoden

In Abbildung 50 ist die theoretische Abnahme der Dielektrizitätskonstante gegen den Volumenanteil der MHGK mit $\epsilon_{PP} = 2,2$ und $\epsilon_{MHGK} = 1,75$ aufgetragen. Durch einen Volumenanteil von 50 % kann so eine Reduzierung der Dielektrizitätskonstante von 0,3 erreicht werden.

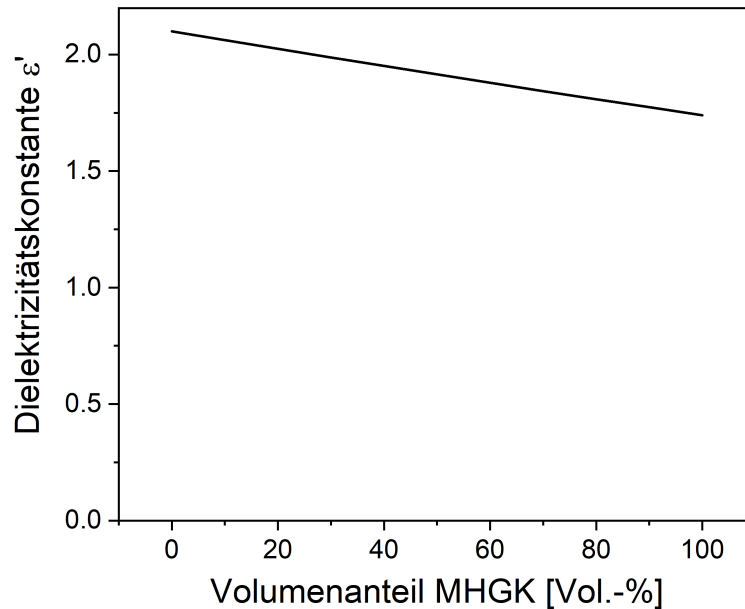


Abbildung 50 Theoretische Abnahme der Dielektrizitätskonstante einer PP-Matrix mit steigendem Füllgrad an MHGK berechnet mittels der Maxwell-Garnett-Gleichung.

m) Flammenschutz-Test

Für die Anwendung polymerer Werkstoffe z.B. im Elektronikbereich wird zur Bestimmung des Brennverhaltens bzw. zur Einstufung in die Werkstoffklassifizierung das Prüfverfahren UL-94 V nach DIN EN 60695-11-10 durchgeführt (Abbildung 51). Die Prüfkörper werden dabei in vertikaler Orientierung mit einem genormten Bunsenbrenner getestet. Bei dieser Vorschrift werden die Prüfkörper wiederholt beflammt und die Nachbrennzeit, Nachglühzeit und Abtropfen beurteilt. Klassifiziert wird absteigend von V0, V1, V2 nach nicht klassifiziert (Tabelle 20). Reines Polypropylen wird in die Klasse V-2 eingestuft [113].

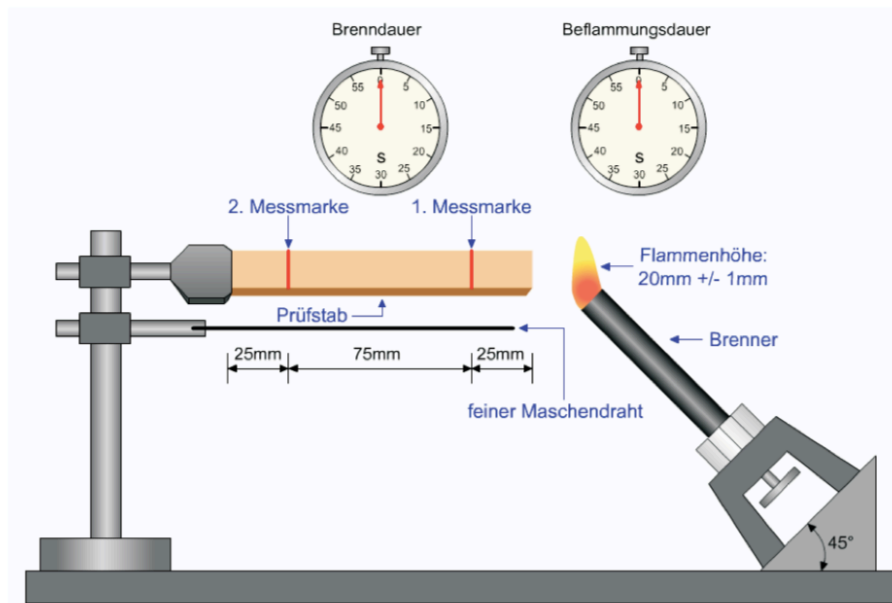


Abbildung 51 Prüfapparatur zur Klassifizierung von Werkstoffen mittels UL94-V Test. [155]

Tabelle 20 Klassifizierungskriterien des UL-94V [156].

	V-0	V-1	V-2
Brenndauer nach jeder Beflammung [s]	< 10	< 30	< 30
Summe aller Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen [s]	< 50	< 250	< 250
Nachbrenn- und Glühdauer nach 2. Beflammung [s]	< 30	< 60	< 60
Vollständiges Abbrennen der Proben	nein	nein	nein
Brennendes Abtropfen (Entzündung der Watte)	nein	nein	ja

Ein Kennwert zur Beurteilung des Flammsschutzes bzw. der Entzündbarkeit von Werkstoffen gibt der sogenannte Limiting Oxygen Index (LOI) nach DIN EN ISO 4589 an (Abbildung 52). Dieser Wert beschreibt die Minimalkonzentration an Sauerstoff in einer Sauerstoff-Stickstoff-Mischung der in der Lage ist, eine Verbrennung, in diesem Fall, eines vertikalen Prüfkörpers zu unterstützen. Hohe LOI-Werte bedeuten einen hohen Flammsschutz, d.h. eine niedrige Entzündbarkeit. Reines Polypropylen, mit einem niedrigen LOI, brennt zum Beispiel, als organischer Feststoff, selbstständig mit rußender Flamme komplett ab. [113]

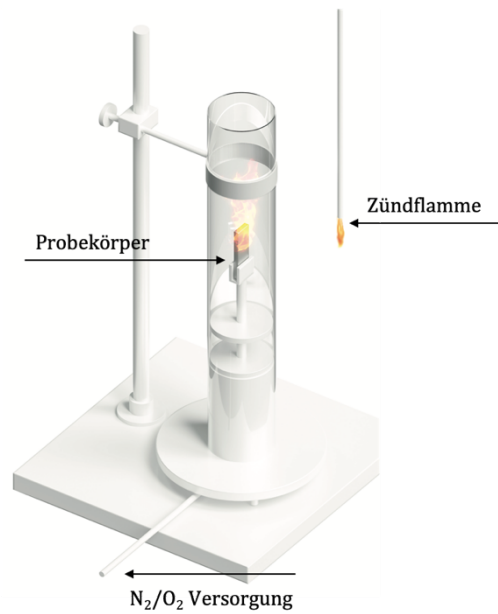


Abbildung 52 Apparatur zur Messung des LOI [157].

Für die LOI-Messung wurden Probekörper aus der spritzgegossenen Platte mittels Bandsäge ausgesägt. Aus den Zugprüfkörpern wurden die einzelnen Probekörper für die UL94V-Messung, ebenfalls mittels Bandsäge, ausgesägt. Vor den Messungen wurden die Probekörper für 24 h bei Normklima gelagert. Die Messungen wurden durch die Firma Nabaltec AG, Schwandorf durchgeführt.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Vorversuche

Da im Vorfeld zunächst eine Ermittlung des passenden MHGK-Typs, des Haftvermittler-Gehaltes und des Silan-Gehalts durchgeführt wurde, werden diese Vorversuche in diesem Abschnitt näher erläutert.

6.1.1 Vorauswahl des MHGK-Types

Bevor es an die Silanisierung der Mikrohohlglaskugeln (MHGK) ging, musste zunächst ein passender MHGK-Typ gefunden werden, der sowohl eine geringe Wärmeleitfähigkeit als auch Dichte jedoch zeitgleich eine ausreichende Festigkeit aufweist, um den Compoundierungs- und Spritzgussprozess bei der Verarbeitung Stand zu halten. Es standen hierfür vier verschiedene MHGK-Typen mit unterschiedlichen Eigenschaften hinsichtlich Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Druckfestigkeit zur Verfügung (Tabelle 9).

In einem ersten Schritt wurden PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit 40 Vol.-% der einzelnen MHGK-Typen (iM16K, S38HS, S28HS, S32HS) hergestellt. In Tabelle 21 sind die erhaltenen Werte der Dichtemessung und in Tabelle 22 die Werte der Wärmeleitfähigkeitsbestimmung eingetragen. In Abbildung 55 sind zusätzliche Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen dargestellt.

Tabelle 21 Gemessene und berechnete Werte der Dichtebestimmung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen MHGK.

MHGK-Typ	Dichte berechnet [g/cm ³]	Dichte gemessen [g/cm ³]
iM16K	0,724	0,718
S38HS	0,692	0,719
S28HS	0,652	0,693
S32HS	0,693	0,843

Tabelle 22 Gemessene und berechnete Werte der Wärmeleitfähigkeitsbestimmung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen MHGK.

MHGK-Typ	Wärmeleitfähigkeit berechnet [W/mK]	Wärmeleitfähigkeit gemessen [W/mK]
iM16K	0,191	0,208
S38HS	0,179	0,211
S28HS	0,160	0,208
S32HS	0,166	0,198

In Abbildung 53 und Abbildung 54 sind neben den ermittelten Werten für Dichte und Wärmeleitfähigkeit des reinen Polypropylens und der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe auch die

6 Ergebnisse und Diskussion

theoretisch berechneten Werte (orange Vierecke) der verschiedenen Verbundwerkstoffe graphisch dargestellt. Dabei wurden die theoretischen Werte für die Dichte mittels der Mischungsregel und die Werte und für die Wärmeleitfähigkeit (WLF) mittels der Maxwell-Gleichung berechnet.

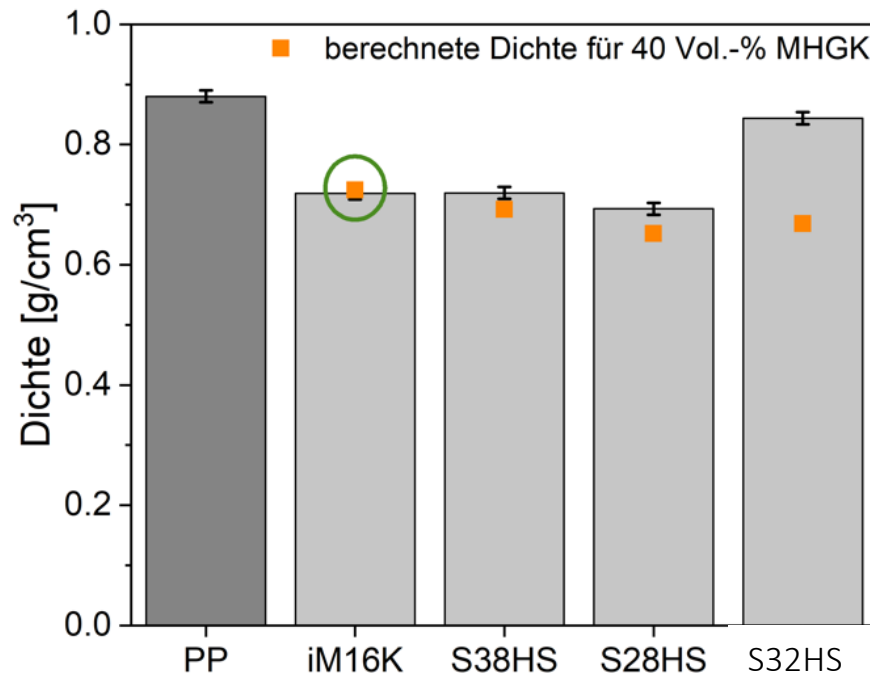


Abbildung 53 Theoretisch berechnete und gemessene Dichten der einzelnen PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit 40 Vol.-% Füllstoffgehalt.

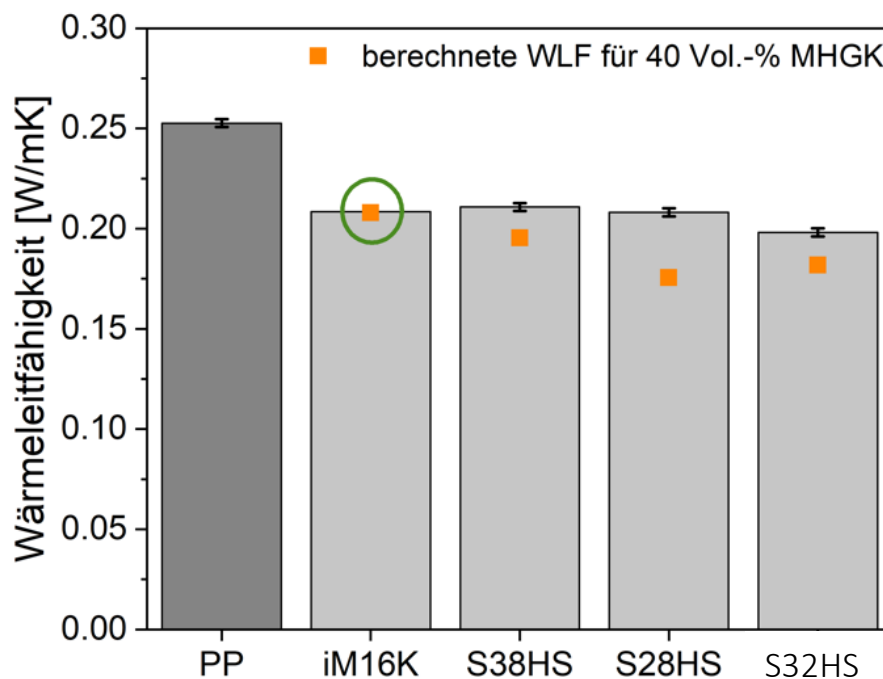


Abbildung 54 Theoretisch berechnete und gemessene Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit 40 Vol.-% Füllstoffgehalt.

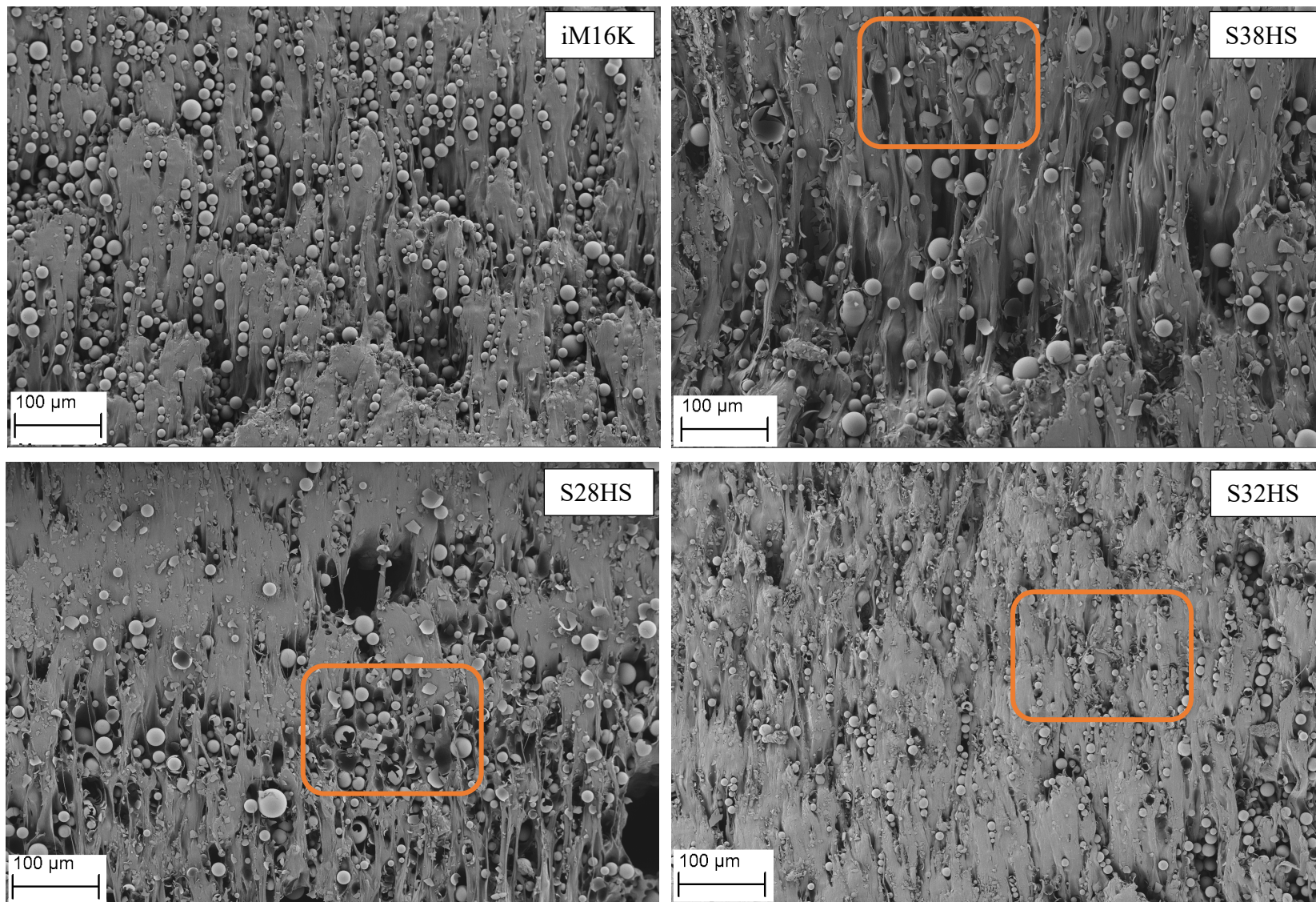


Abbildung 55 REM-Aufnahmen der einzelnen PP-MHGK-Verbundwerkstoffe (Bruchkante der Pellets) mit unterschiedlichen MHGK-Typen nach dem Compoundierungsprozess, PP + 40 Vol.-% iM16K, S38HS, S28HS und S32HS.

Grundsätzlich lässt sich zunächst erkennen, dass sich mit 40 Vol.-% Füllstoffgehalt an MHGK sowohl die Dichte als auch die Wärmeleitfähigkeit von PP mit allen vier MHGK reduzieren lassen. Allerdings zeigt sich bei genauerer Betrachtung, dass lediglich mit dem MHGK-Typ iM16K der gemessene Wert mit dem theoretisch berechneten Wert übereinstimmt. Bei den weiteren Kugeltypen (S38SH, S28HS, S32HS) liegen die gemessenen Werte über den theoretischen Werten. Dies deutet darauf hin, dass bei diesen Kugeltypen Kugelbruch aufgetreten sein muss. Bei einem Kugelbruch geht, zum Beispiel, bei der Betrachtung der Wärmeleitfähigkeit der Beitrag des Innenraums/Hohlraumes verloren. Im Vakuum gibt es keine Wärmeleitung. Somit trägt bei intakten MHGK lediglich der Anteil des Glases zur Wärmeleitfähigkeit bei (siehe Gleichung 6.1.1.1). Die Wärmeleitfähigkeit von Standard Borosilikatglas befindet sich in einer Größenordnung von ca. 1,2 W/mK [158].

$$\lambda_{MHGK} = V_{Glas} \cdot \lambda_{Glas} + V_{Hohlraum} \cdot \lambda_{Hohlraum} \quad (6.1.1.1)$$

Um die Annahme des erhöhten Kugelbruches (neben der betrachteten Dichte siehe Abbildung 53) und um ebenfalls die Homogenität der MHGK im Polymer zu überprüfen, wurden von den PP-MHGK-Verbundwerkstoffen REM-Aufnahmen erstellt. Des Weiteren wurde eine Veraschung durchgeführt, um den exakten Gehalt an MHGK im PP feststellen zu können. In Abbildung 55 sind die Bruchkanten der einzelnen Verbundwerkstoffe (Pellets nach dem Compoundierungsvorgang) dargestellt. Es lässt sich bei den MHGK-Typen S38HS, S28HS und S32HS eine erhöhte Anzahl an Glasscherben (orange Kästchen) feststellen. Dieser Kugelbruch zeigt sich auch bei der Berechnung der Überlebensrate (Gleichung 2.2.2.2, Abschnitt 3.2.2) der MHGK im Verbundwerkstoff durch die durchgeführte Veraschung (siehe Tabelle 31). Beim MHGK-Typ iM16K konnte hier eine Überlebensrate von 94 %, beim MHGK-Typ S38HS von 82 %, beim MHGK-Typ S28HS von 83 % und beim MHGK-Typ S32HS von 87 % berechnet werden. Des Weiteren lässt sich bereits erkennen, dass die einzelnen MHGK nicht an die Matrix angebunden sind und sich somit Hohlraumbildung um die Glaskugeln auftreten. Hier wird jedoch im weiteren Verlauf der Arbeit näher eingegangen. Der schlierenförmige Verlauf des Polymers selbst lässt sich durch das Abtrennen des noch warmen Polymerstrangs mittels Stranggranulation erklären, welcher für die Herstellung des Granulats verwendet wird.

Zusammenfassend konnte durch diesen Vorversuch gezeigt werden, dass sich für die Compoundierungs- und Spritzgussversuche lediglich der MHGK-Typ iM16K aufgrund der hohen Druckfestigkeit eignet. Deshalb wurde für die weiteren Versuche der MHGK-Typ iM16K gewählt.

6.1.2 Vorversuch mit Einsatz des Haftvermittlers

Im Stand der Forschung wurde bereits gezeigt, dass eine chemische Bindung (Ester-Bindung) sowie WBB zwischen einer modifizierten Matrix (Einsatz eines Haftvermittlers) und einem Füllstoff, in diesem Fall MHGK, aufgrund der vorhandenen OH-Gruppen erreicht werden kann (Abbildung 56).

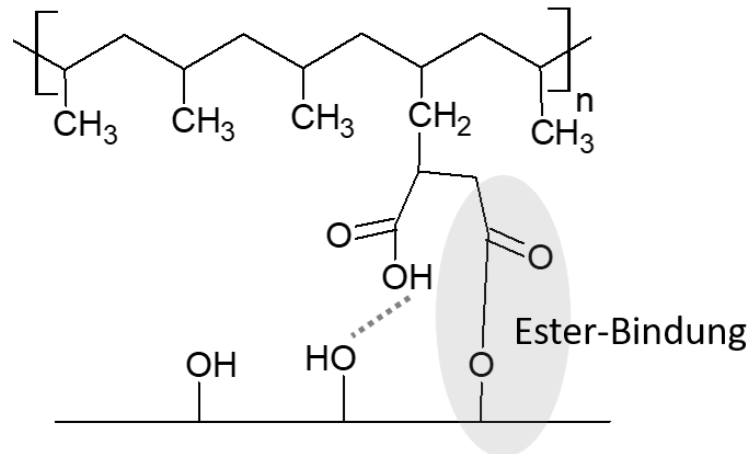


Abbildung 56 Auftretende chemische Ester-Bindung und WBBs zwischen modifizierter Matrix und Füllstoff.

Um zu überprüfen, ob dies bereits zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaft der Verbundwerkstoffe führt, wurden PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit dem MHGK-Typ iM16K (20 und 40 Vol.-%) und einer PP-Matrix mit 5 Gew.-% Haftvermittler (PP-g-MAH) hergestellt. Die erhaltenen PP-MHGK-Verbundwerkstoffe wurden anschließend mittels Zug- und Biegeprüfung untersucht (Tabelle 23, Abbildung 57). Die erhaltenen Zug-Dehnungs-Diagramme sind dem Anhang zu entnehmen (Abbildung 94).

Tabelle 23 Ergebnisse der Zug- und Biegeprüfung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit und ohne Haftvermittler.

	ohne Haftvermittler (0 Gew.-%)		mit Haftvermittler (5 Gew.-%)	
Volumenanteil [Vol.-%]	20	40	20	40
Zugfestigkeit σ_y [MPa]	17,70 ± 1,23	13,40 ± 0,29	21,30 ± 0,63	20,80 ± 0,98
E-Modul [MPa]	1740,0 ± 22,4	2120,0 ± 10,9	1740,0 ± 16,8	2190,0 ± 8,6
Biegefestigkeit σ_B [MPa]	28,40 ± 1,68	21,30 ± 1,42	31,10 ± 0,02	25,70 ± 0,19
E-Modul [MPa]	1720,0 ± 8,8	1740,0 ± 24,3	1670,0 ± 12,5	1970,0 ± 37,2

6 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 57 sind die erhaltenen Zugfestigkeiten und Biegefestigkeiten der einzelnen PP-MHGK-Verbundwerkstoffe gegen den Volumenanteil an MHGK aufgetragen. Es zeigt sich zunächst, dass die mechanischen Kennwerte durch den Einsatz von MHGK als Füllstoff, wie es auch in der Theorie beschrieben wurde, verringert werden. Allerdings liegen die Werte der Zugfestigkeit als auch der Biegefestigkeit bei der modifizierten PP-Matrix höher als bei dem reinen PP. Somit kann zwar an die ursprüngliche mechanische Festigkeit nicht angeknüpft werden, jedoch kann durch den Einsatz eines Haftvermittlers und somit der Generierung einer chemischen Bindung (Ester-Bindung) zwischen Matrix und Füllstoff der Verlust dieser minimiert werden.

Somit zeigten diese Vorversuche, dass nur der Einsatz eines Haftvermittlers nicht ausreichend ist, um das Erreichen der mechanischen Stabilität von ungefülltem PP zu gewährleisten. Deshalb wurde im weiteren Verlauf der Arbeit die Silanisierung der MHGK durchgeführt, um eine stabilere chemische Bindung (Amid- oder Imid-Bindung) im Vergleich zur Ester-Bindung erzielen zu können und somit die Werte weiter verbessern.

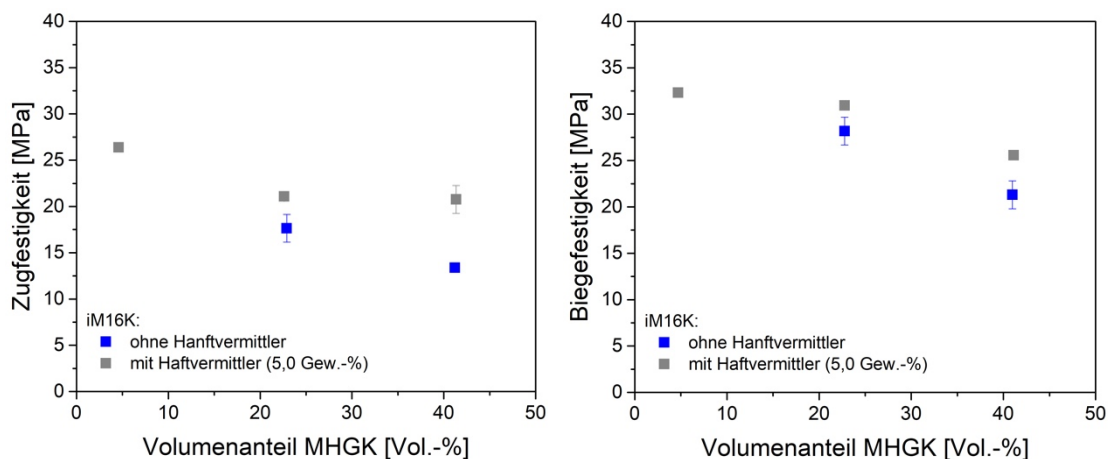


Abbildung 57 Ermittelte Werte der Zugfestigkeit und Biegefestigkeit der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit 20 und 40 Vol.-% MHGK sowie mit und ohne Einsatz eines Haftvermittlers (5,0 Gew.-%).

6.1.3 Vorauswahl des Silan-Gehalts

Da das Verhältnis der funktionellen Gruppen des Haftvermittlers und des Silans zueinander entscheidend sein kann, welche chemische Bindung entsteht, wurde in einem weiteren Vorversuch der passende Silan-Gehalt ermittelt werden. Dies ist in Abbildung 58 schematisch dargestellt: Für die Bildung einer Amid-Bindung wird eine funktionelle Gruppe des Haftvermittlers, jedoch zwei funktionelle Gruppen des Silans benötigt. Für eine Imid-Bindung, welche die stabilere Bindung darstellt, ist das Verhältnis der funktionellen Gruppen 1:1.

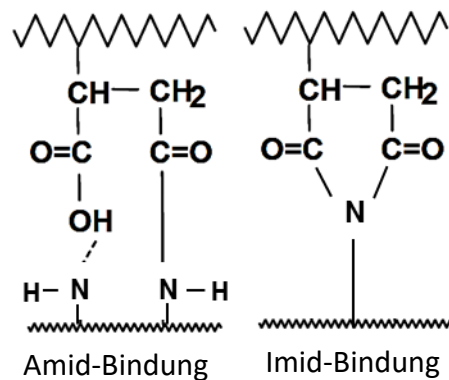


Abbildung 58 Schematisch dargestellte Amid- und Imid-Bindung zwischen der funktionellen Gruppe des Haftvermittlers und der silanisierten MHGK.

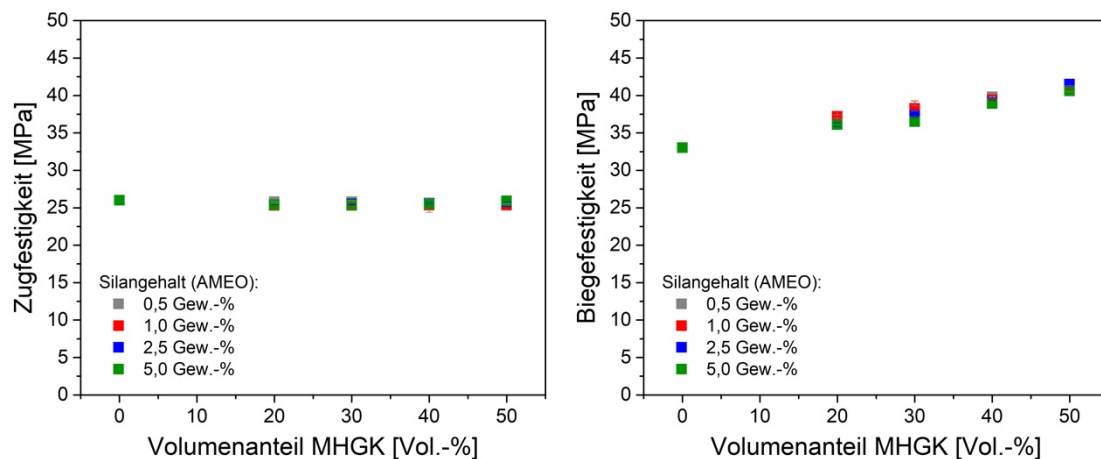
Für diesen Vorversuch wurde als Haftvermittlergehalt ein Gehalt von 5,0 Gew.-% gewählt, da dies der Standard-Wert für den industriellen Einsatz ist. Als Silan wurde 3-Amino-propyltriethoxysilan (AMEO) verwendet sowie vier verschiedene Silan-Gehalte getestet (0,5; 1,0; 2,5; 5,0 Gew.-% bezogen auf die MHGK). Die erhaltenen PP-MHGK-Verbundwerkstoffe wurden mittels Zugprüfung und Biegeprüfung untersucht (Tabelle 24, Tabelle 25, Abbildung 59). Weitere Daten sowie die Zug-Dehnungs-Diagramme sind dem Anhang zu entnehmen.

Tabelle 24 Erhaltene Werte der Zugfestigkeitsprüfung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit verschiedenen Silan-Gehalten (0,5; 1,0; 2,5; 5,0) und 5,0 Gew.-% Haftvermittler.

Silangehalt [Gew.-%]	0,5		1,0		2,5		5,0	
Volumengehalt MHGK [Vol.-%]	σ_y [MPa]	s	σ_y [MPa]	s	σ_y [MPa]	s	σ_y [MPa]	s
20	25,80	0,01	25,30	0,13	25,40	0,05	25,40	0,07
30	25,80	0,16	25,30	0,04	25,50	0,06	25,40	0,20
40	25,30	0,92	25,40	0,31	25,60	0,11	25,50	0,07
50	25,30	0,26	25,40	0,36	25,80	0,06	25,90	0,06

Tabelle 25 Erhaltene Werte der Biegefestigkeitsprüfung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit verschiedenen Silan-Gehalten (0,5; 1,0; 2,5; 5,0) und 5,0 Gew.-% Haftvermittler.

Silangehalt [Gew.-%]	0,5		1,0		2,5		5,0	
Volumengehalt MHGK [Vol.-%]	σ_B [MPa]	s	σ_B [MPa]	s	σ_B [MPa]	s	σ_B [MPa]	s
20	37,20	0,20	37,20	0,60	36,10	0,27	36,1	0,09
30	38,30	0,37	38,20	1,07	37,30	0,19	36,5	0,05
40	39,80	0,05	39,40	0,14	39,10	0,30	38,9	0,10
50	40,90	0,40	40,80	0,11	41,5	0,30	40,6	0,03

**Abbildung 59** Ermittelte Werte der Zugfestigkeits- und Biegefestigkeitsprüfung verschiedener PP-MHGK-Verbundwerkstoffe zur Ermittlung des optimalen Silan-Gehaltes (5,0 Gew.-% Haftvermittler).
(Standardabweichungen sind kleiner als der dargestellte Messpunkt)

In Abbildung 59 sind die erhaltenen Werte für Zugfestigkeit und Biegefestigkeit der einzelnen PP-MHGK-Verbundwerkstoffe gegen den Volumenanteil an MHGK aufgetragen. Werden die erhaltenen Werte zunächst mit den Werten des Vorversuches aus dem vorherigen Kapitel (Modifikation durch Haftvermittler) verglichen, lässt sich feststellen, dass sich durch die Kombination aus Haftvermittler und Silan die mechanischen Eigenschaften weiter verbessert haben. Die Zugfestigkeit von reinem PP konnte erhalten, die Biegefestigkeit sogar verbessert werden. Somit lässt sich die theoretische Annahme bestätigen, dass sich aus der Kombination beider Modifikationen eine stabile chemische Bindung realisieren lässt, die die mechanischen Kennwerte der Grundmatrix gewährleisten.

Beim Vergleich der unterschiedlichen Silan-Gehalte zeigt sich eine Abhängigkeit zwischen Silan-Gehalt und Volumenanteil an MHGK. Zunächst zeigen die Verbundwerkstoffe mit den Silan-Gehalten 0,5 und 1,0 Gew.-% leicht bessere Werte. Ab einem Volumenanteil von 40 Vol.-% MHGK können jedoch bessere Werte mit den höheren Silan-Gehalten (2,5 und 5,0 Gew.-%) erzielt werden. Beim Vergleich der unterschiedlichen Silan-Gehalte zeigt sich eine Abhängigkeit zwischen Silan-Gehalt und Volumenanteil an MHGK. Zunächst zeigen die Verbundwerkstoffe mit den Silan-Gehalten von 0,5 und 1,0 Gew.-% bessere Werte. Ab einem Volumenanteil von 40 Vol.-% können jedoch bessere Werte mit erhöhten Silan-Gehalten von 2,5 und 5 Gew.-% erzielt werden. Grund hierfür liegt in den jeweils vorherrschenden Verhältnissen der Einzelkomponenten zueinander und den daraus resultierenden Wechselwirkungen. So können - je nach Zusammensetzung - unterschiedlich stabile Bindungen ausgebildet werden. Bei einem ausgeglichenen Verhältnis entstehen die stabileren Imid-Bindungen. In allen anderen Fällen werden hingegen Amid-Bindungen gebildet (Abbildung 58). In einem Verbundwerkstoff mit geringem MHGK-Anteil und Silan-Gehalten von 0,5 bzw. 1,0 Gew.-% entstehen auf Grund der Mengenverhältnisse der zur Verfügung stehenden funktionellen Gruppen zwischen Aminogruppen und Haftvermittler-Gruppen stabile Imid-Bindungen. Selbige entstehen auch ab einem Anteil von 40 Vol.-% MHGK und Silan Gehälter von 2,5 und 5 Gew.-%, da auch hierbei ein adäquates Mengenverhältnis der o.g. Gruppen vorliegt, welches zur Ausbildung der o.g. Bindungen nötig ist. Stehen hingegen bei zu einem geringen Anteil an MHGK gefüllten Systemen erhöhte Silan-Gehalte von 2,5 und 5 Gew.-% zur Verfügung, so wirkt sich dies negativ auf die Ausbildung möglicher chemischer Bindungen aus. In diesem Fall liegt ein zu großer Anteil an Aminogruppen vor, welche auf einen nur begrenzten Anteil an Haftvermittler-Gruppen treffen. Dies hat zur Folge, dass sich die chemisch weniger stabilen Aminogruppen bilden. Selbiges gilt – analog zu den bereits geschilderten Zusammensetzungen – auch für hochgefüllte Systeme mit einem Anteil von mindestens 40 Vol.-% MHGK und Silan-Gehalten von 0,5 und 1,0 Gew.-%. Da für diese Arbeit das Interesse in den höheren Volumenfüllgraden liegt, wurde sich für die Silan-Gehalte 2,5 Gew.-% und 5 Gew.-% entschieden.

6.1.4 Vorauswahl des Haftvermittler-Gehalts bei 5,0 Gew.-% AMEO

Trotz der bereits ermittelten angepassten Silan-Gehalte bei einem Haftvermittlergehalt von 5,0 Gew.-% wurden zusätzliche Versuche mit unterschiedlichen Haftvermittler-Gehalten (2,0; 5,0 und 10 Gew.-%) durchgeführt. Hiermit sollte zum einen nochmals der Einfluss der funktionellen Gruppen untersucht werden sowie den dadurch möglichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Zudem kann der Haftvermittler selbst einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften mit sich bringen, da die zusätzliche Seitenkette Eigenschaftsänderungen hinsichtlich Dichte und Schmelzverhalten im Vergleich zur reinen PP-Kette bewirkt [10]. Hierfür wurden jeweils Verbundwerkstoffe mit 20 Vol.-% und 40 Vol.-% AMEO-silanisierte iM16K

6 Ergebnisse und Diskussion

(5,0 Gew.-% AMEO) als Füllstoff hergestellt. Von den erhaltenen PP-MHGK-Verbundwerkstoffen wurden wieder Zugfestigkeits- und Biegefestigkeitsprüfungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 26 aufgelistet und in Abbildung 60 graphisch dargestellt. Die Zug-Dehnungs-Diagramme sind dem Anhang zu entnehmen.

Tabelle 26 Erhaltene Werte der Zugfestigkeitsprüfung und Biegefestigkeitsprüfung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit verschiedenen Haftvermittler-Gehalten (2, 5 und 10 Gew.-%) bei 5,0 Gew.-% AMEO.

Haftvermittleranteil [Gew.-%]	2		5		10	
Volumenanteil [Vol.-%]	20	40	20	40	20	40
Zugfestigkeit σ_y [MPa]	20,5 $\pm 0,7$	25,7 $\pm 0,3$	25,8 $\pm 0,3$	26,0 $\pm 0,2$	17,9 $\pm 0,4$	26,1 $\pm 0,3$
E-Modul E_t [MPa]	1460 ± 35	2120 ± 33	1720 ± 18	2120 ± 29	1260 ± 36	2010 ± 11
Biegefestigkeit σ_B [MPa]	31,3 $\pm 2,6$	40,5 $\pm 0,3$	39,5 $\pm 0,0$	41,3 $\pm 0,0$	25,0 $\pm 0,2$	42,5 $\pm 0,1$
E-Modul E_t [MPa]	1430 ± 87	1950 ± 65	1690 ± 34	1960 ± 25	2050 ± 2	2020 ± 11

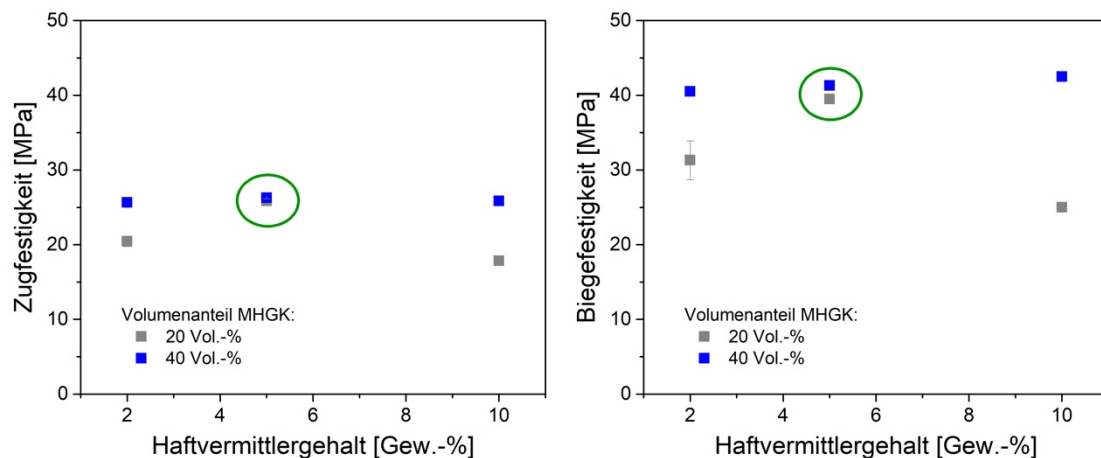


Abbildung 60 Erhaltene Werte der Zugfestigkeits- und Biegefestigkeitsprüfung verschiedener MHGK-PP-Verbundwerkstoffe zur Ermittlung des Einflusses des Haftvermittlergehaltes auf die mechanischen Eigenschaften.

(Standardabweichungen sind teilweise kleiner als der dargestellte Messpunkt)

6 Ergebnisse und Diskussion

Auffällig ist, dass der Haftvermittlergehalt bei geringerem Füllstoffgehalt mehr Einfluss auf die Zug- und Biegefestigkeit zeigt, als bei höherem Füllstoffgehalt. Betrachtet man zunächst, das Verhalten bei einem hohen Füllstoffgehalt (40 Vol.-%) lässt sich feststellen, dass die mechanischen Festigkeit des PP mit steigendem Haftvermittlergehalt erreicht werden kann. Somit ist auch bereits ein geringer Anteil an Haftvermittler (2 Gew.-%) ausreichend, um alle funktionellen Gruppen (Amino-Gruppen) der MHGK abzusättigen und so eine stabile Anbindung der MHGK an PP zu erzielen.

Anders jedoch bei geringen Füllstoffgehalt (20 Vol.-%): Hier zeigt sich zunächst bei geringem Haftvermittlergehalt (2 Gew.-%) ein Abfall der mechanischen Festigkeit. Mit 5 Gew.-% Haftvermittler kann die mechanische Festigkeit von PP erhalten werden wohingegen bei 10 Gew.-% Haftvermittler wieder ein Abfall dieser festzustellen ist. Der Erhalt bei 5 Gew.-% Haftvermittlergehalt lässt darauf schließen, dass ein angepassten Verhältnis der beiden funktionellen Gruppen vorliegt und somit eine stabile Anbindung der MHGK an PP realisiert werden kann. Bei einem zu hohen Haftvermittlergehalt liegen dementsprechend zu viele Maleinsäureanhydrid-Gruppen vor, die ungesättigt sind, was sich wiederum in einem Abfall der mechanischen Festigkeit widerspiegelt. Warum es jedoch ebenfalls einen Abfall bei einem Haftvermittlergehalt von 2 Gew.-% gibt, lässt sich mit dieser Theorie nicht nachvollziehen. Hier sollten ebenfalls genug funktionelle Gruppen des Haftvermittlers vorliegen, um die MHGK abzusättigen und eine stabile Bindung zu generieren. Was hier jedoch zum Verlust der mechanischen Festigkeit führt, konnte im Laufe der Arbeit nicht geklärt werden.

Es wurde sich auf Grund der erhaltenen Ergebnisse für einen Haftvermittlergehalt von 5 Gew.-% entschieden.

6.1.5 Zusammenfassung der Vorversuche

Zusammenfassend ist zu sagen, dass für die Compound-Herstellung beim Vergleich verschiedener MHGK-Typen lediglich der MHGK-Typ iM16K aufgrund seiner hohen Druckfestigkeit geeignet ist. Verglichen mit den im Vorfeld theoretisch berechneten Werte für Dichte und Wärmeleitfähigkeit, zeigte dieser MHGK-Typ eine Übereinstimmung mit den gemessenen Werten, was auf einen geringen Kugelbruch hindeutete. Dies konnte sowohl durch REM-Aufnahmen als auch durch die Bestimmung der Überlebensrate (siehe 6.1.1) bestätigt werden, die zeigte, dass beim Kugel-Typ iM16K 94% der MHGK überleben.

Durch eine Modifizierung des PP mittels eines Haftvermittlers (Maleinsäureanhydrid-gepfropftes-PP) konnte gezeigt werden, dass trotz eines Füllstoffgehaltes von 40 Vol.-% der Verlust der mechanischen Eigenschaften (Zug- und Biegefestigkeit) mit Hilfe einer Ester-Bindung zwischen Füllstoff und Matrix verringert werden kann.

6 Ergebnisse und Diskussion

Durch eine weitere Modifizierung, in diesem Fall einer Silanisierung der MHGK mit einem Aminosilan, zeigte sich, dass das Verhältnis zwischen den funktionellen Gruppen des Haftvermittlers und des Silans einen entscheidenden Faktor in Bezug auf die mechanische Festigkeit darstellt. Durch Vorversuche mit verschiedenen Haftvermittler-Gehalten und Silan-Gehalten konnten die mechanischen Festigkeiten von PP für die PP-MHGK-Verbundwerkstoffe (Zug- und Biegefestigkeiten) mit einem Füllstoffgehalt von 40 Vol.-% durch die Kombination aus 5 Gew.-% Haftvermittler und 2,5 oder 5,0 Gew.-% Silan erreicht werden.

6.2 Charakterisierung der silanisierten MHGK

Nicht-funktionalisierte MHGK agglomerieren sehr schnell und liegen nicht mehr separiert vor. Da eine Funktionalisierung der Mikrohohlglaskugeln, wie in diesem Fall eine Silanisierung, in Größenordnungen von Atomlagen stattfindet, konnte diese bislang nur optisch anhand des Rieserverhaltens nachgewiesen werden. Deshalb war ein erster wichtiger Schritt, eine Charakterisierungsmethode zu finden, die es ermöglicht, Monolagen der in dieser Arbeit verwendeten Silane auf der MHGK-Oberfläche zu detektieren und somit eine erfolgreiche Silanisierung nicht nur anhand des Rieserverhaltens nachweisen zu können. Die Charakterisierungsmethode sollte dabei eine anwendungsbezogene Nachweismethode sein, damit sie in einem späteren Einsatz auch bei einer Produktion zeitnah eingesetzt werden kann.

6.2.1 Ninhydrin-Test

Da es sich bei den in dieser Arbeit verwendeten Silanen teilweise um Amino-Silane handelt, wurde zunächst die Möglichkeit des Ninhydrin-Tests als Schnelltest untersucht. Wie im Experimentellen Teil bereits beschrieben, ist der Ninhydrin-Test eine Nachweismethode für primäre und sekundäre Amine. Deshalb ist der Ninhydrin-Test lediglich bei den Silanen AMEO, da dieses eine freie primäre Amino-Gruppe besitzt, und auf 1189, da dieses eine sekundäre Amino-Gruppe besitzt, anwendbar. In Abbildung 61 ist das Ergebnis der Nachweisreaktionen für die reinen Silane und der silanisierten MHGK (iM16K) abgebildet.

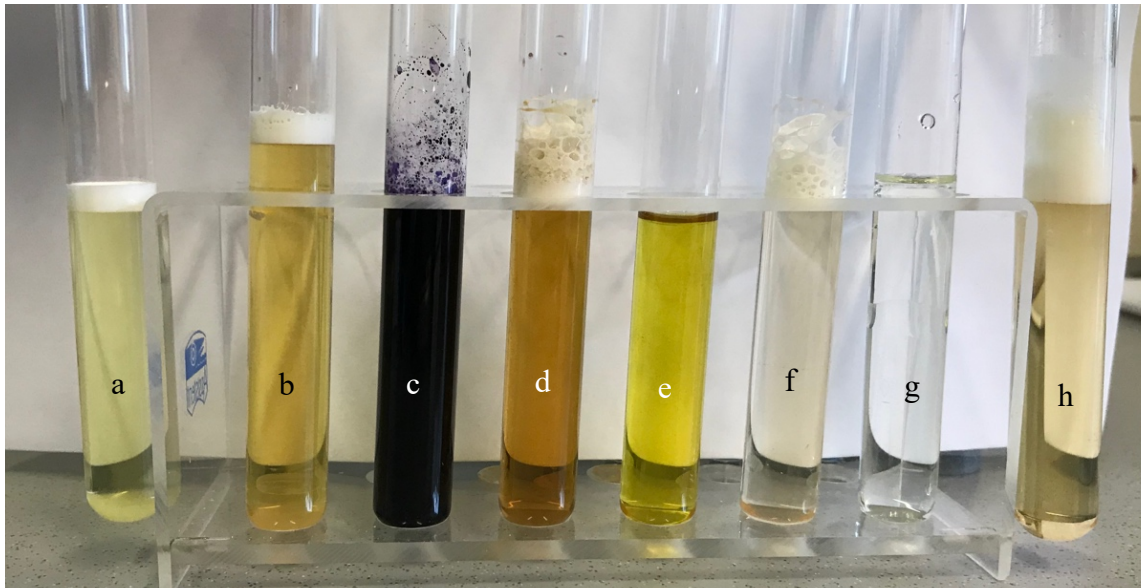


Abbildung 61 Ninhydrin-Test mit den einzelnen Silanen und des silanisierten MHGK-Typs iM16K.

- a) iM16K gewaschen,
- b) iM16K ungewaschen,
- c) AMEO,
- d) iM16K + 5,0 Gew.-% AMEO
- e) 1189,
- f) iM16K + 5,0 Gew.-% 1189
- g) 9116,
- h) iM16K + 5,0 Gew.-% 9116

Es ist zunächst deutlich zu erkennen, dass sich sowohl das Ruhemanns Purpur für den Nachweis von primären Aminen (AMEO) als auch der gelbe Farb-Komplex für den Nachweis von sekundären Aminen (1189) bei den reinen Silanen bildet. Keine Farbreaktion ist hingegen beim Silan 9116, wie erwartet, zu erkennen. Bei den silanisierten MHGK ist diese exakte Unterscheidung allerdings nicht mehr vorhanden. Dadurch, dass die unsilanisierten MHGK bereits eine leichte Gelbfärbung, evtl. durch Verunreinigungen bedingt durch den Herstellungsprozess, aufweisen, zeigt sich nur bedingt die zu erwartende Färbung. Auch muss erwähnt werden, dass lediglich 5,0 Gew.-% Silan bezogen auf die Kugelmenge vorhanden ist. Dennoch lässt sich ein leichter Unterschied zwischen den unterschiedlichen Proben erkennen. Allerdings reicht dieser Unterschied nicht aus, um eine exakte Aussage über das verwendete Silan treffen zu können, weshalb diese Methode als Schnelltest ausscheidet.

6.2.2 Spektroskopische Untersuchung

Kernresonanz-Spektroskopie

Da bei der Funktionalisierung bzw. Silanisierung der MHGK alle drei Silane ihre Kohlenstoff-Ketten der funktionellen Seitenkette beibehalten, eignet sich ein ^{13}C -Festkörper-NMR um diese zu detektieren. In Abbildung 62 sind die charakteristischen C-Atome und Peakpositionen der einzelnen Silane abgebildet, die mittels ^{13}C -NMR theoretisch detektiert werden können [159]. Die theoretischen Werte wurden zunächst durch ein ^{13}C -NMR der reinen Silane überprüft (Abbildung 63). Da die gemessenen Peak-Positionen sehr nahe an den theoretischen Werten liegen und keine zusätzlichen Peaks auftreten, kann davon ausgegangen werden, dass keine Verunreinigungen vorhanden sind.

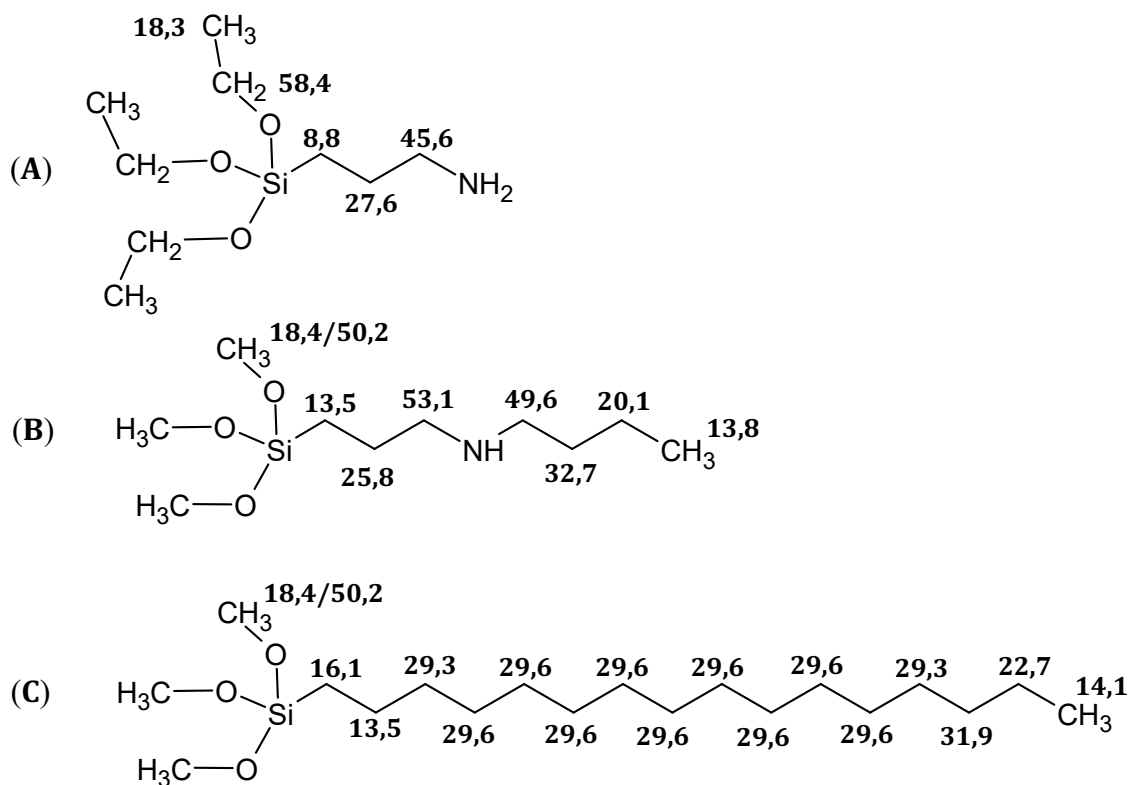


Abbildung 62 Charakteristische C-Atome der einzelnen Silane ((A) AMEO; (B) Dynasytan 1189; (C) Dynasytan 9116) sowie deren charakteristische Peakpositionen die mittels ^{13}C -NMR detektiert werden können. [159]

Bei der Betrachtung der ^{13}C -Festkörper-NMR der silanisierten Proben zeigt sich, dass lediglich bei den AMEO-silanisierten MHGK fast alle charakteristischen Hauptpeaks detektierbar sind. Lediglich der Peak bei 58,4 ppm fehlt. Bei den beiden weiteren Proben, iM16K mit 1189 und 9116, lassen sich hingegen deutlich weniger Peaks detektieren (Abbildung 63). Dies liegt daran, dass sich eine sehr geringe Menge an Silan auf der Kugeloberfläche befindet. Da das Rauschen die restlichen Peaks scheinbar überdeckt, ist demnach die Auflösungsgrenze des Gerätes hier erreicht. Dennoch können bestimmte Peaks den theoretischen Werten mit einer leichten

6 Ergebnisse und Diskussion

Verschiebung zugeordnet werden, was dennoch auf eine erfolgreiche Silanisierung schließen lässt.

Als weiteren Untersuchungsschritt wurden die silanisierten MHGK mit Wasser und Aceton gewaschen (1 h Rühren bei Raumtemperatur) und das Lösemittel anschließend mittels ^1H -NMR untersucht. So sollte der Frage nachgegangen werden, ob sich die Silane mit gängigen Lösemitteln abwaschen lassen. Sollte dies auftreten, müssten charakteristische Peaks im NMR-Spektrum auftreten. Da dies bei keinem der drei Silanen auftritt (Abbildung 64), kann von einer festen Anbindung dieser an die Kugeloberfläche ausgegangen werden. Die auftretenden Peaks im Lösemittel lassen sich Verunreinigungen zuordnen.

Durch die erhaltenen NMR-Spektren der einzelnen Proben konnte gezeigt werden, dass eine erfolgreiche Silanisierung nachgewiesen werden kann. Allerdings beträgt die Messzeit des ^{13}C -Festkörper-NMR mindestens drei Tage, weshalb sie als schnelle Messmethode zur Bestimmung des Silans nicht geeignet ist.

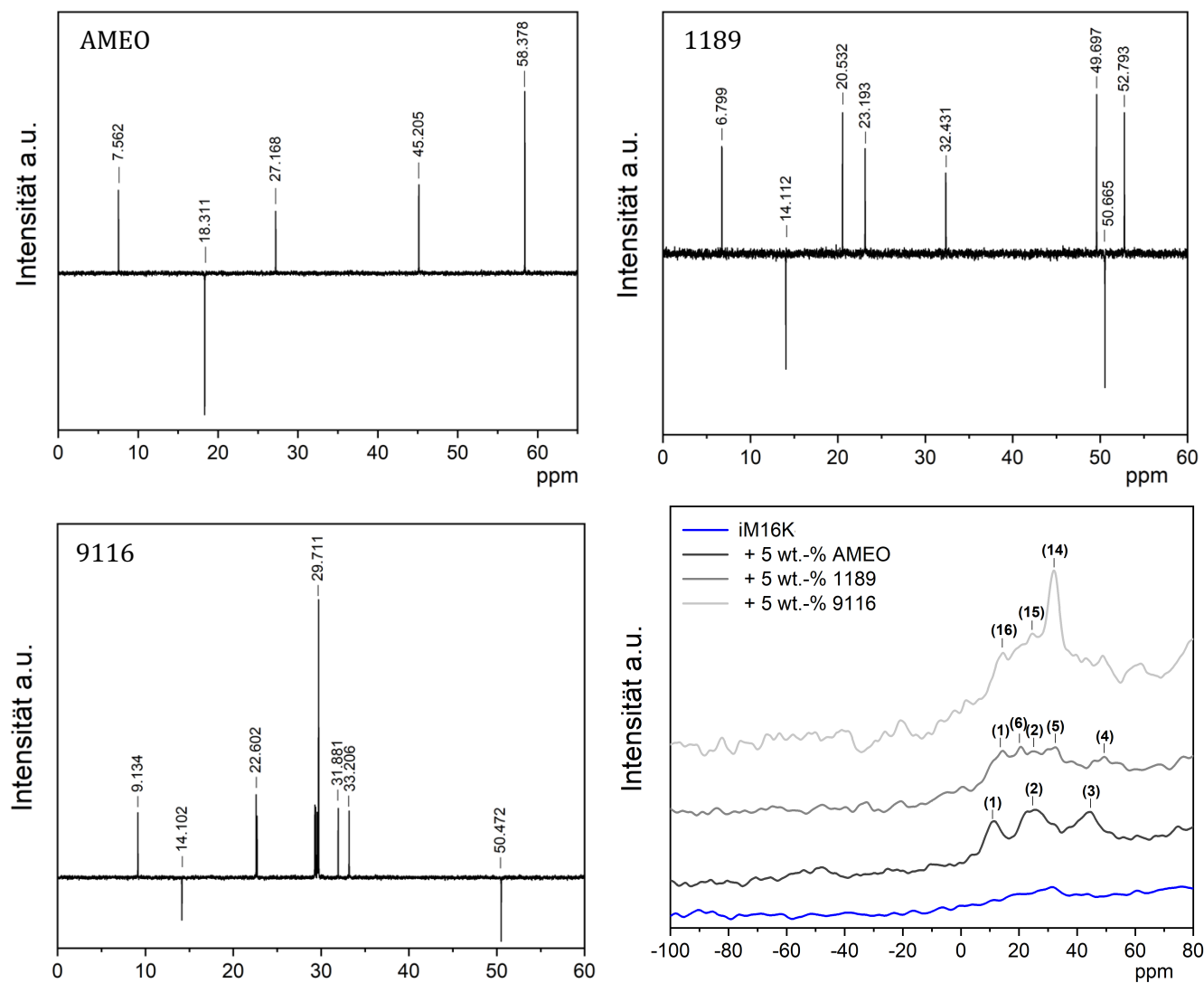


Abbildung 63 ^{13}C -NMR der Silane (A) AMEO, (B) 1189 und (C) 9116, (D) Gemessene ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren der silanisierten MHGK (iM16K) mit den Silanen AMEO, 1189 und 9116.

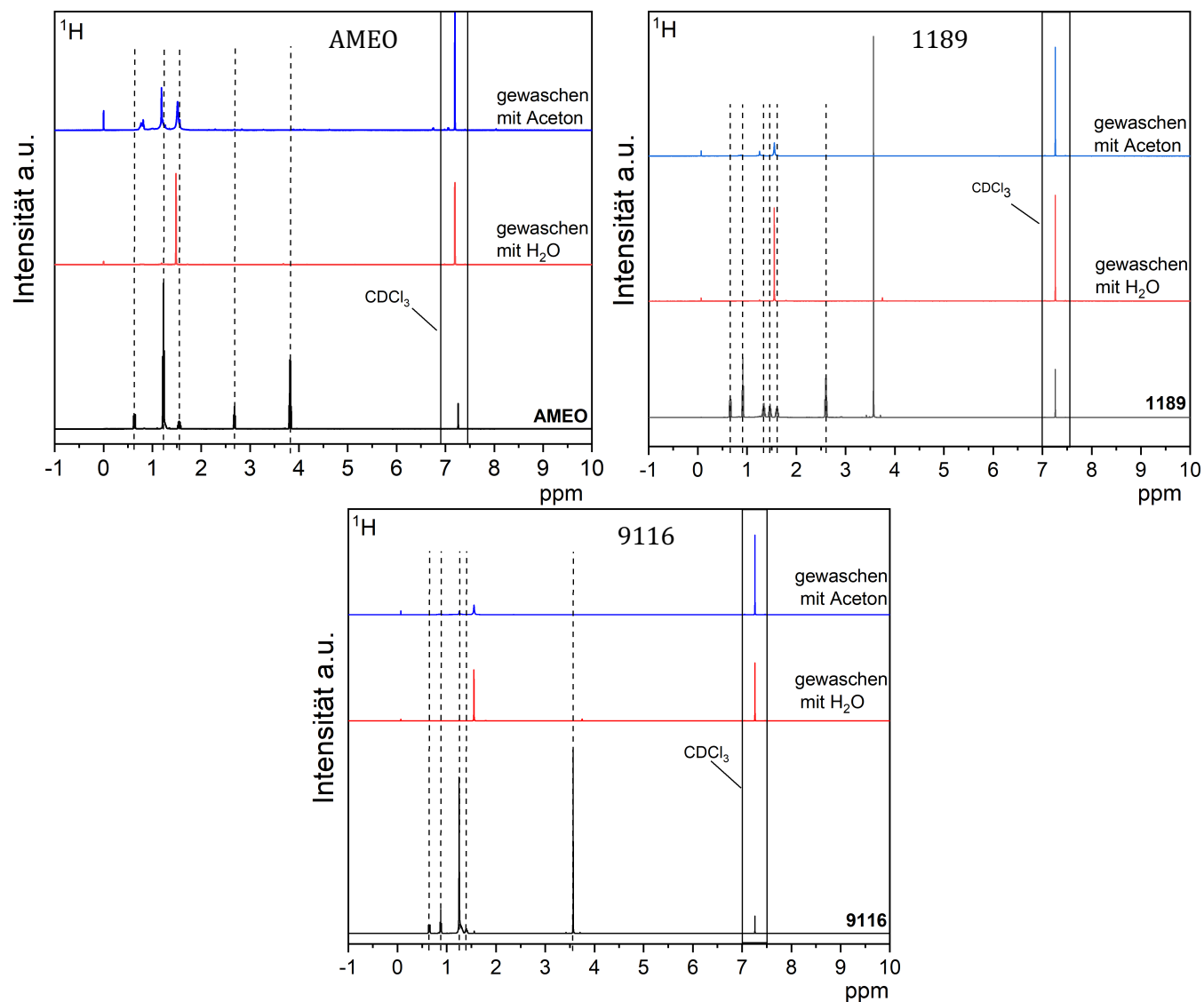


Abbildung 64 ^1H -NMR des mit Wasser und Aceton gewaschenen silanisierten MHGK-Typs iM16K (+ 5Gew. % (A) AMEO, (B) 1189, (C) 9116).

Photoelektronen-Spektroskopie

Eine weitere Nachweismethode für Atomlagen ist die Photoelektronen-Spektroskopie (XPS). Allerdings ist hier, wie auch schon beim Ninhydrin-Test, die Nachweismethode lediglich auf die Amino-Silane AMEO und 1189 beschränkt. Da Kohlenstoff grundsätzlich im Messraum vorhanden ist, kann nie sichergestellt werden, dass der detektierte Kohlenstoff rein aus der Probe stammt. Auch das Silizium der Silane ist nicht direkt zu detektieren, da in der Glasmatrix der MHGK ebenfalls Silizium vorhanden ist. Deshalb wurde bei der Messung speziell auf den Stickstoff-Peak geachtet. In Tabelle 27 sind die theoretischen Bindungsenergien der einzelnen detektierten Elemente aufgelistet [160]. Abbildung 65 zeigt die erhaltenen XPS-Spektren des silanisierten MHGK-Typs iM16K.

Tabelle 27 Theoretische Bindungsenergien der einzelnen detektierten Elemente im XPS Spektrum nach [160]

Element	Bindungsenergie [eV]
Bor B	189 (1s)
Calcium Ca	440 (2s), 351 (2p1)
Kohlenstoff C	285 (1s)
Natrium Na	1072 (1s), 561 (KLL), 493 (KLL)
Sauerstoff O	531 (1s), 23 (2s), 987 (KLL)
Silizium Si	151 (2s), 99 (2p)
Stickstoff N	398 (1s)

Wie in Abbildung 65 zu erkennen, lassen sich beim Standard-Kugeltyp iM16K (schwarze Kurve) sowohl die Netzworkebildner Silizium (Si), Bor (B) und Sauerstoff (O) als auch die Netzworkewandler Natrium (Na) und Calcium (Ca) detektieren. Bei den silanisierten MHGK mit den Silanen AMEO und 1189 lässt sich zusätzlich ein Stickstoff(N)-Peak feststellen.

Somit lassen sich Silane mit Stickstoff als funktionelle Gruppe mittels XPS nachweisen. Allerdings beträgt die Messzeit aufgrund des Vakuumprozesses mehrere Stunden, weshalb auch hier, die Messmethode als schnelle Messmethode ungeeignet ist.

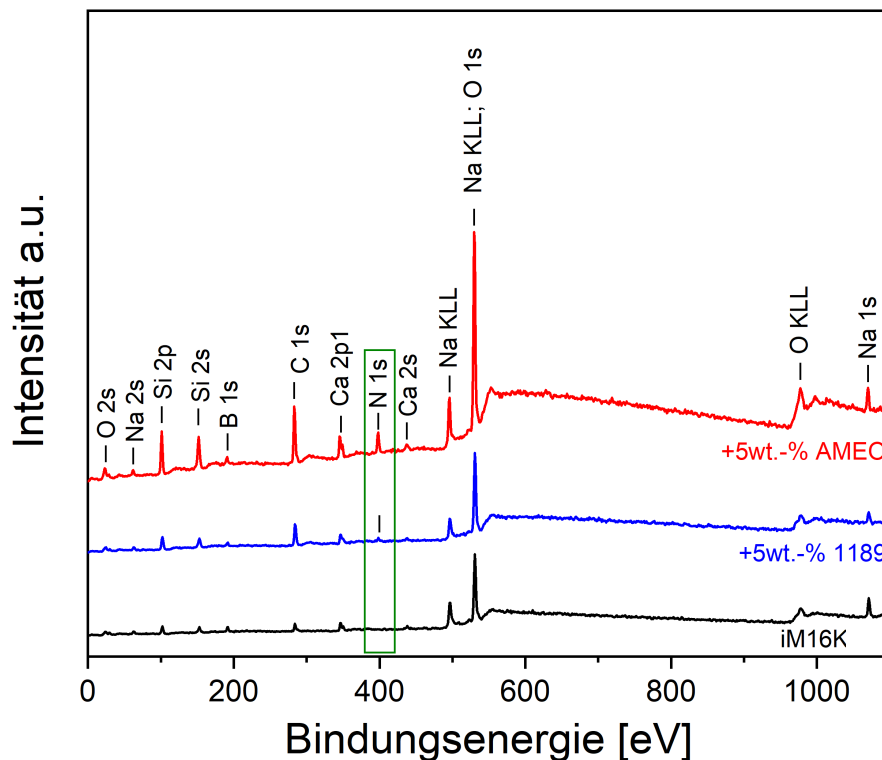


Abbildung 65 XPS-Spektrum des unbeschichteten sowie mit den Silanen AMEO und 1189 beschichteten Kugeltyps iM16K.

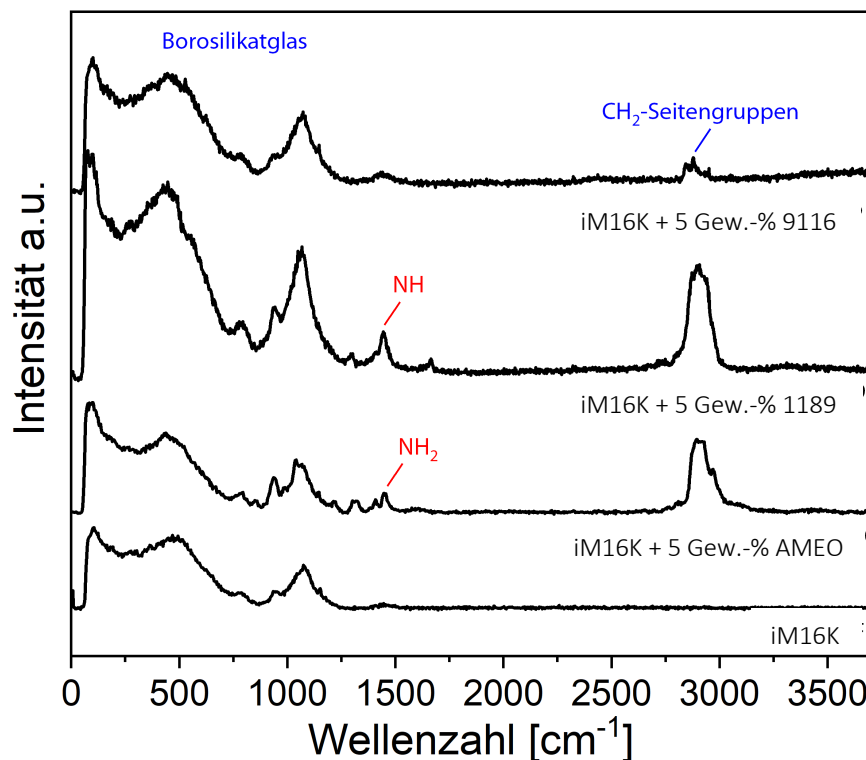
Raman-Spektroskopie

Um die einzelnen Silane zu detektieren, wurde ebenfalls die Raman-Spektroskopie eingesetzt. Der Unterschied zur XPS-Untersuchung liegt darin, dass sich neben der Stickstoff-Gruppe auch die Kohlenstoff-Ketten detektieren lassen. In Tabelle 28 sind die relevanten Schwingungsbanden der funktionellen Gruppen aufgelistet. Wichtig dabei waren zum einen die Schwingungsbanden der CH_2 -Seitengruppen, die zwischen 2800 und 3100 cm^{-1} liegen und zum anderen die Stickstoffgruppe, die ihre Schwingungsbanden zwischen 1150 und 1620 cm^{-1} aufweist. Die Schwingungsbanden des Borosilikatglases, also der MHGK an sich, finden sich im Bereich $100\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$.

In Abbildung 66 sind die einzelnen Raman-Spektren graphisch aufgetragen. Es lassen sich eindeutig die wichtigen Schwingungsbanden der einzelnen Proben erkennen, was auf eine erfolgreiche Detektion der einzelnen Silane hinweist. Zudem ist es eine schnelle Messung, d.h. innerhalb weniger Minuten kann das Ergebnis der Messung erhalten werden. Somit konnte die Raman-Spektroskopie als schnelle Nachweismethode für eine erfolgreiche Silanisierung von MHGK für unterschiedliche Silane ermittelt werden.

Tabelle 28 Charakteristisch auftretende Schwingungsbanden der einzelnen Elementgruppen des silanisierten Kugeltyps iM16K im Raman-Spektrum.

Element-Gruppe	Schwingungsbande [cm^{-1}]
CH ₂ -Seitengruppen	2800-3100
Stickstoffgruppe	1150 (δNH_2)
	1390 (νCN)
	1620 (δNH_2)
Borosilikatglas-Gruppen	100-1250

**Abbildung 66** Raman-Spektren des MHGK-Typs iM16K und mit unterschiedlichen Silanen funktionalisierten MHGK-Typs iM16K.

6.2.3 Temperaturstabilität der Silanisierung

Nachdem in einer ersten Untersuchungsreihe eine schnelle Nachweismethode für die Detektion der verwendeten Silane gefunden wurde, galt es in einem nächsten Schritt, die Stabilität der Silanisierung d.h. die Anbindung des Silans an die MHGK-Oberfläche zu untersuchen. Wichtig dabei war, dass die Anbindung temperaturstabil ist, da bei der Verarbeitung von Polypropylen Temperaturen bis zu 220 °C eingesetzt werden. Deshalb wurde eine thermogravimetrische Untersuchung an den einzelnen Proben durchgeführt. Diese wurden dabei einem Temperaturprofil von Raumtemperatur bis 400 °C und unterschiedlichen Gasen (synthetische Luft, O₂, N₂) ausgesetzt und der Masseverlust der Proben detektiert. In folgender Abbildung (Abbildung 67) ist der Masseverlust der einzelnen Proben gegen die Temperatur graphisch dargestellt.

6 Ergebnisse und Diskussion

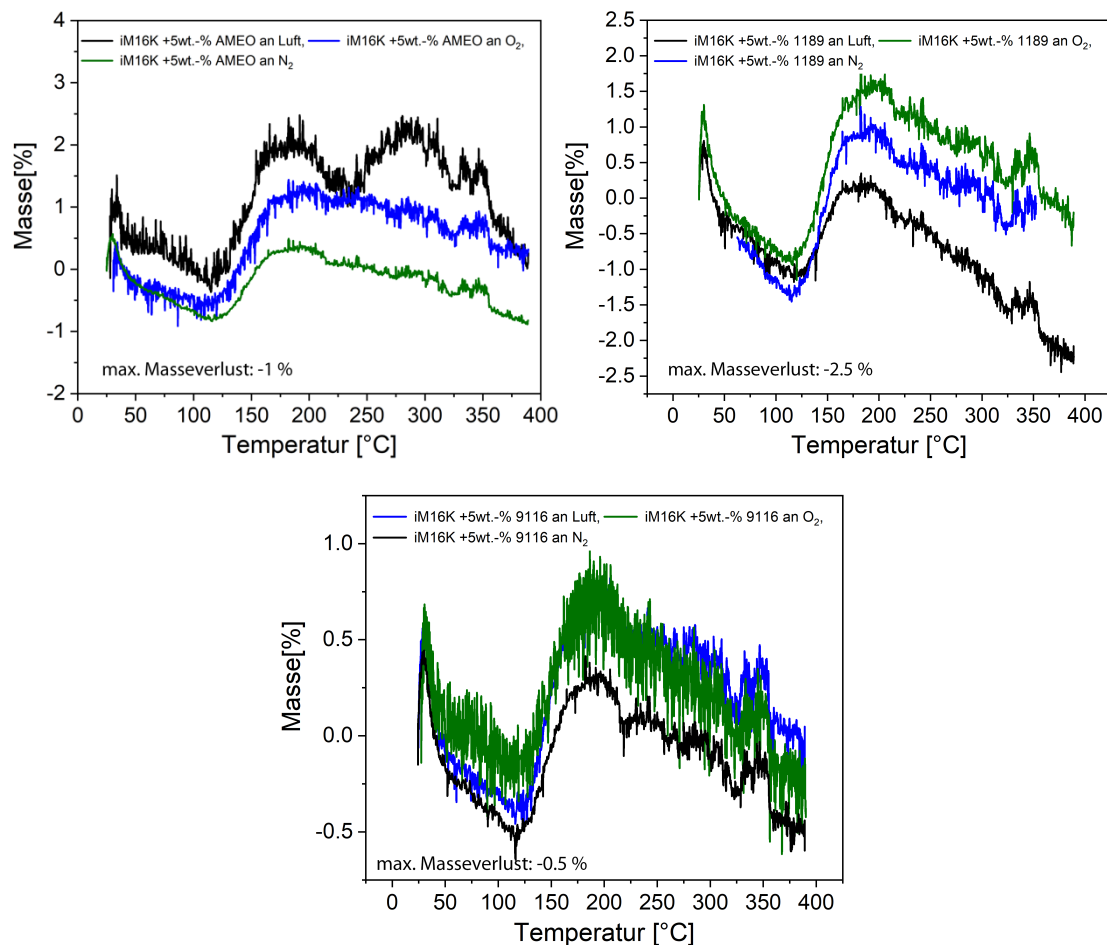


Abbildung 67 Masseverlust des unterschiedlich silanisierten MHGK-Typ iM16K in einem Temperaturbereich von 25 - 400 °C in unterschiedlicher Atmosphäre (synthetische Luft, O₂, N₂).

Aus Abbildung 67 geht hervor, dass die unterschiedlichen Silane, trotz ihrer Siedepunkte um die 200 °C, fest an die Kugeloberfläche der MHGK gebunden sind, da lediglich ein Masseverlust von maximal 2,5 % im Temperaturbereich von 150 °C bis 400 °C gemessen wurde. Dieser ist auf Feuchtigkeit bzw. Kristallwasser aufgrund der bestimmten m/z 18 (Masse-zu-Ladungszahl) zurückzuführen. Die anfängliche Abnahme und der darauffolgende Anstieg bis ca. 150 °C ist durch die MHGK selbst bedingt. Da der Gasstrom nicht digital einstellbar ist, schwankt dieser anfangs. In dieser Zeit tritt das Problem auf, dass die Kugeln aufgrund ihrer geringen Dichte vibrieren und aufgewirbelt werden und somit die Waage nicht die exakte Masse detektieren kann.

Dennoch kann durch die geringen Masseverluste davon ausgegangen werden, dass die Funktionalisierung der MHGK beim Compoundierungs- und Spritzgussprozess stabil bleiben und somit für den Einsatz als Füllstoff für die Polymer-Matrix geeignet sind.

6.2.4 Einfluss der Silanisierung auf die Dichte

Eine weitere wichtige Größe bei der Charakterisierung der MHGK stellt die Dichte dar. Eine Funktionalisierung darf die Dichte nur geringfügig ändern, da diese entscheidend für die Dichtereduzierung der Polypropylen-Matrix ist. Aus Tabelle 29 geht hervor, dass die silanisierten MHGK mit AMEO eine geringe Dichte aufweisen als die Standard-Kugel iM16K. Dies spricht dafür, dass die MHGK beim Silanisierungsprozess leicht auslaugen [161] oder Verunreinigungen von der Oberfläche gewaschen werden. Da die Abweichung jedoch bei der dritten Nachkommastelle auftritt, welche im Rahmen der Standardabweichung des Gerätes ($\sigma = \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$) liegt, wird es als nicht signifikant angesehen. Jedoch kann dies im konkreten Fall als positiv angesehen werden, da geringere Dichten bei der Reduzierung der Dichte von PP Vorteile bringen. Bei den weiteren Silanen 1189 und 9916 ist die Veränderung der Dichte ebenfalls zu erkennen. Trotz gleichem Silan-Gehalt liegen die Werte der Dichte über der Dichte der AMEO-silanisierten Probe. Grund hierfür könnte die chemische Struktur der einzelnen Silane sein. 1189 und 9116 sind im Vergleich zu AMEO deutlich größere Moleküle die dementsprechend auch ein höheres Molekulargewicht aufweisen. Da die Abweichungen jedoch nur bei max. 5 % liegen, sollte die Silanisierung ebenfalls keinen signifikanten Einfluss auf die Dichtereduzierung haben.

Tabelle 29 Gemessene Dichten der einzelnen Proben.

Probe	Dichte [g/cm^3]	Abweichung zu iM16K [%]
iM16K	$0,4305 \pm 0,002$	-
iM16K + 0,5 Gew.-% AMEO	$0,4280 \pm 0,002$	-0,58
iM16K + 1,0 Gew.-% AMEO	$0,4290 \pm 0,002$	-0,35
iM16K + 2,5 Gew.-% AMEO	$0,4297 \pm 0,002$	-0,19
iM16K + 5,0 Gew.-% AMEO	$0,4308 \pm 0,002$	+0,07
iM16K + 5,0 Gew.-% 1189	$0,4542 \pm 0,002$	+5,50
iM16K + 5,0 Gew.-% 9116	$0,4519 \pm 0,002$	+4,97

6.2.5 Einfluss der Silanisierung auf die spezifische Oberfläche (BET)

Neben der Dichte stellt die spezifische Oberfläche ebenfalls eine wichtige Größe dar. Diese sollte sich durch die Funktionalisierung ebenfalls nicht signifikant verändern, da dies Einfluss beim Compoundierungsprozess aufgrund der Scherkräfte haben kann. Eine höhere Oberfläche bedeutet demzufolge auch mehr Reibung, was zu erhöhtem Kugelbruch führen kann. Aus Tabelle 30 sind die erhaltenen Werte zu entnehmen.

Tabelle 30 Gemessene spezifische Oberflächen nach der BET-Methode des Kugeltyps iM16K sowie der silanisierten Proben.

Probe	BET [m ² /g]	Abweichung zu iM16K [%]
iM16K	1,35 ± 0,0086	-
iM16K + 0,5 Gew.-% AMEO	1,40 ± 0,0238	+3,70
iM16K + 1,0 Gew.-% AMEO	1,41 ± 0,0094	+3,70
iM16K + 2,5 Gew.-% AMEO	1,42 ± 0,0154	+5,18
iM16K + 5,0 Gew.-% AMEO	1,49 ± 0,0117	+10,37
iM16K + 5,0 Gew.-% 1189	1,58 ± 0,0148	+17,04
iM16K + 5,0 Gew.-% 9116	5,66 ± 0,0224	+319,26

Wie bereits bei der Dichte kann der Einfluss einer Funktionalisierung auf die BET-Oberfläche beim Vergleich der einzelnen Proben beobachtet werden. Durch die Funktionalisierung erhöht sich die BET-Oberfläche bei allen gemessenen Proben. Allerdings konnte bei den Proben iM16K + AMEO sowie iM16K + 1189 keine Veränderung des Rieserverhaltens festgestellt werden, weshalb keine Probleme beim Einarbeiten in die PP-Matrix auftreten sollte. Eine drastische Veränderung des Rieserverhaltens zeigten jedoch die 9116-silanisierten MHGK. Auch die spezifische Oberfläche ist deutlich höher als bei den restlichen Kugeln. Nach dieser Funktionalisierung entstand der Eindruck, dass die Probe noch feucht oder ölig wäre. Auch nach mehrtägiger Trocknung bei 80 °C zeigte sich dieses Verhalten. Das Silan 9116 hat eine C₁₆-Seitenkette. Es ist bekannt, dass bei Erhöhung der Anzahl der Kohlenstoffe bei Alkanen sich sowohl der Schmelzpunkt als auch der Siedepunkt erhöht trotz relativ gleichbleibender Dichte. Eine jedoch entscheidende Veränderung ist der Aggregatzustand. Während Methan CH₄ noch gasförmig ist, ist Dodecan C₁₂H₂₆ eine Flüssigkeit. Wird die Kohlenstoffanzahl weiter erhöht, steigt die Viskosität und aus der Flüssigkeit wird ein Feststoff (z.B. Octadecan, C₁₈H₃₈). Da es sich bei der Seitenkette des Silans um eine C₁₆-Seitenkette handelt, ist es gut möglich, dass sich ein öliges Zustand auf der Kugeloberfläche bildet [79]. Dieser Zustand kann eventuell auch hervorgerufen werden, dass zu viel Silan auf der Kugeloberfläche vorhanden ist und sich die Moleküle gegenseitig beeinflussen. Um dies zu überprüfen, wurde eine Konzentrationsreihe (0,5; 1,0; 2,5; 5,0 Gew.-%) mit dem Silan 9116 durchgeführt und das Rieserverhalten der funktionalisierten MHGK untersucht. Es konnte jedoch keine Verbesserung festgestellt werden.

Bei einer Kontrolle der mechanischen Festigkeit (wird durch die Überlebensrate bestimmt) die ebenfalls von der spezifischen Oberfläche abhängig sein kann zeigte sich, dass keine signifikante Veränderung dieser resultiert (Abbildung 68). Die Messung wurde von 3M Deutschland mittels ihres Standardverfahrens durchgeführt.

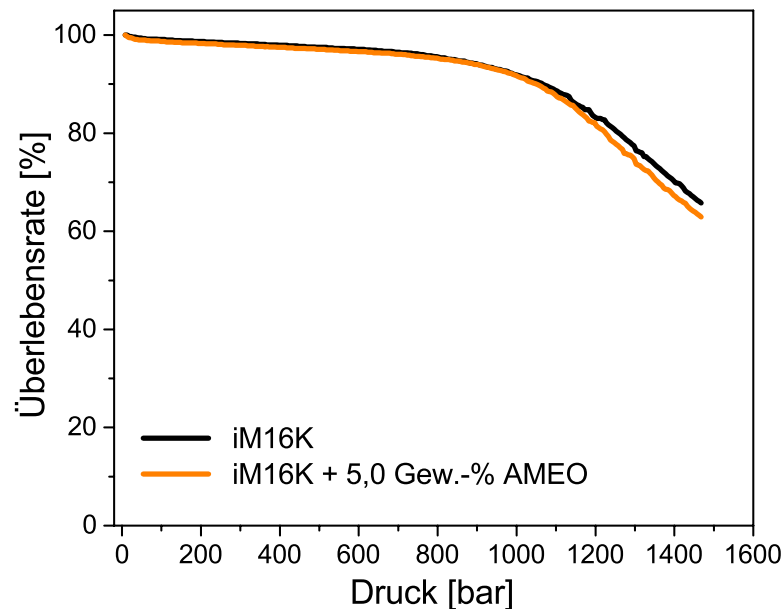


Abbildung 68 Bestimmung der Überlebensrate nach der Silanisierung des Kugeltyps iM16K mit 5,0 Gew.-% AMEO bei steigendem Druck.

6.3 Herstellung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe

Nach der abgeschlossenen Charakterisierung der funktionalisierten MHGK und den Vorversuchen, wurden die ersten Verbundwerkstoffe angefertigt. Wie bereits erwähnt, sollen Volumenanteile der MHGK von 20, 30, 40 und 50 Vol.-% eingebracht werden. Zunächst sollte hierbei untersucht werden, in wieweit sich die einzelnen Proben verarbeiten lassen, da durch die BET-Messung eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche sowie eine Veränderung im Rieselverhalten festgestellt wurde. Wie sich zeigte, hatte die Veränderung des Rieselverhaltens deutliche Auswirkungen auf das Einbringen über den Einfülltrichter der MHGK in die PP-Matrix. Teilweise verklumpten die MHGK so stark, dass die Öffnung verstopfte. So konnte der Soll-Wert mit den AMEO-funktionalisierten MHGK noch erzielt werden, während es bei den weiteren silanisierten MHGK aufgrund von Verklumpungen zu deutlichen Abweichungen kam. Dies konnte mittels einer TG-Messung bestimmt werden. Mit dem MHGK-Typ iM16K+5 Gew.-% 1189 konnten deshalb lediglich maximal 35 Vol.-%, bei dem MHGK-Typ iM16K+5 Gew.-% 9116 sogar nur 25 Vol.-% anstelle von gedachten 50 Vol.-% eingebracht werden (Abbildung 98, siehe Anhang).

Im Anhang sind in Tabelle 31 die einzelnen hergestellten Verbundwerkstoffe zusammenfassend aufgelistet. Hier sind ebenfalls die eingestellten Soll-Werte und erhaltenen Ist-Wert für den Volumenanteil zu entnehmen.

Tabelle 31 Charakteristische Daten der hergestellten Verbundwerkstoffe.

Compound	Haftvermittler-Gehalt [Gew.-%]	MHGK-Typ	MHGK-Gehalt Soll [Vol.-%]	MHGK-Gehalt Ist [Vol.-%]	MHGK-Gehalt Ist [Gew.-%]	Überlebensrate nach Compoundierung [%]	Überlebensrate nach Spritzguss [%]	Silan	Silan-gehalt [Gew.-%]
1	-	iM16K	20	22	12,72	92	87	-	-
2	-	iM16K	30	29	17,39	93	87	-	-
3	-	iM16K	40	39	24,21	94	88	-	-
4	-	iM16K	50	51	34,95	95	87	-	-
5	5	iM16K	20	22	12,37	92	92	-	-
6	5	iM16K	40	40	25,63	92	88	-	-
7	-	S38HS	40	41	22,45	82	53	-	-
8	-	S28HS	40	39	16,29	83	51	-	-
9	-	S32HS	40	39	18,23	87	67	-	-
10	5	iM16K	20	19	10,43	88	82	1189	5
11	5	iM16K	30	22	12,45	89	84	1189	5
12	5	iM16K	40	31	18,41	90	84	1189	5
13	5	iM16K	50	35	19,79	89	82	1189	5
14	-	iM16K	20	11	5,98	82	76	9116	5
15	-	iM16K	30	14	8,00	84	80	9116	5
16	-	iM16K	40	23	13,02	87	83	9116	5
17	-	iM16K	50	26	18,42	89	84	9116	5
18	5	iM16K	20	21	11,93	90	86	AMEO	5
19	5	iM16K	30	31	18,13	92	86	AMEO	5
20	5	iM16K	40	40	25,34	92	86	AMEO	5
21	5	iM16K	50	49	32,43	92	85	AMEO	5
22	5	iM16K	20	18	11,09	91	88	AMEO	0,5
23	5	iM16K	30	30	18,15	93	90	AMEO	0,5
24	5	iM16K	40	39	25,54	93	90	AMEO	0,5
25	5	iM16K	50	48	32,24	92	89	AMEO	0,5
26	5	iM16K	20	20	11,41	91	88	AMEO	1
27	5	iM16K	30	30	18,07	93	89	AMEO	1

6 Ergebnisse und Diskussion

28	5	iM16K	40	40	25,28	92	89	AMEO	1
29	5	iM16K	50	50	33,54	93	89	AMEO	1
30	5	iM16K	20	23	13,70	90	87	AMEO	2,5
31	5	iM16K	30	30	17,97	93	90	AMEO	2,5
32	5	iM16K	40	40	25,45	93	90	AMEO	2,5
33	5	iM16K	50	50	33,33	93	87	AMEO	2,5
34	2	iM16K	20	19	10,52	90	85	AMEO	5
35	10	iM16K	20	19	10,52	91	87	AMEO	5
36	2	iM16K	40	40	25,36	91	85	AMEO	5
37	10	iM16K	40	38	23,80	93	86	AMEO	5

6.4 Charakterisierung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe

In diesem Abschnitt soll nun auf die hergestellten PP-MHGK-Verbundwerkstoffe und deren Charakterisierung näher eingegangen werden. Für die Herstellung der Verbundwerkstoffe wurden Volumengehalte der silanisierten MHGK von 20, 30, 40 und 50 Vol.-% gewählt (konnte teilweise nicht realisiert werden), um den Einfluss des Füllstoffgehaltes zu ermitteln. Die hergestellten Verbundwerkstoffe wurden zum einen morphologisch, sowie thermisch als auch mechanisch untersucht. Um weitere mögliche Einsatzgebieten der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe zu beleuchten, wurden zudem die dielektrischen Eigenschaften und Flammenschutz-Eigenschaften ermittelt.

6.4.1 Dispergiertüte und Anbindung der MHGK an die PP-Matrix

Granulat

Um eine Vorstellung zu erhalten, wie die MHGK nach der Compoundierung in der Matrix verteilt sind, wurden von den Verbundwerkstoffen mit 50 Vol.-% MHGK (Soll-Wert) REM-Aufnahmen angefertigt. Diese sind in Abbildung 69 zu sehen. In (A) ist die Standard-Kugel iM16K in der PP-Matrix eingearbeitet. Es zeigt sich deutlich, dass keine Anbindung zwischen Matrix und MHGK vorhanden ist und die einzelnen MHGK lediglich in der Matrix vorliegen. Dies kann ebenfalls bei (D) festgestellt werden.

Anders bei (B) und (C1). Hier konnte durch eine Silanisierung in Kombination mit einem angepassten Haftvermittler eine chemische Anbindung zwischen Matrix und MHGK erzielt werden, welche sich auch in (C2) deutlich zeigt. Ebenfalls lassen sich Kugelhalbschalen und Bruchlinien durch die Matrix deutlich erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die Haftung so gut ist, dass eher die MHGK brechen, anstatt sich von der Matrix zu lösen

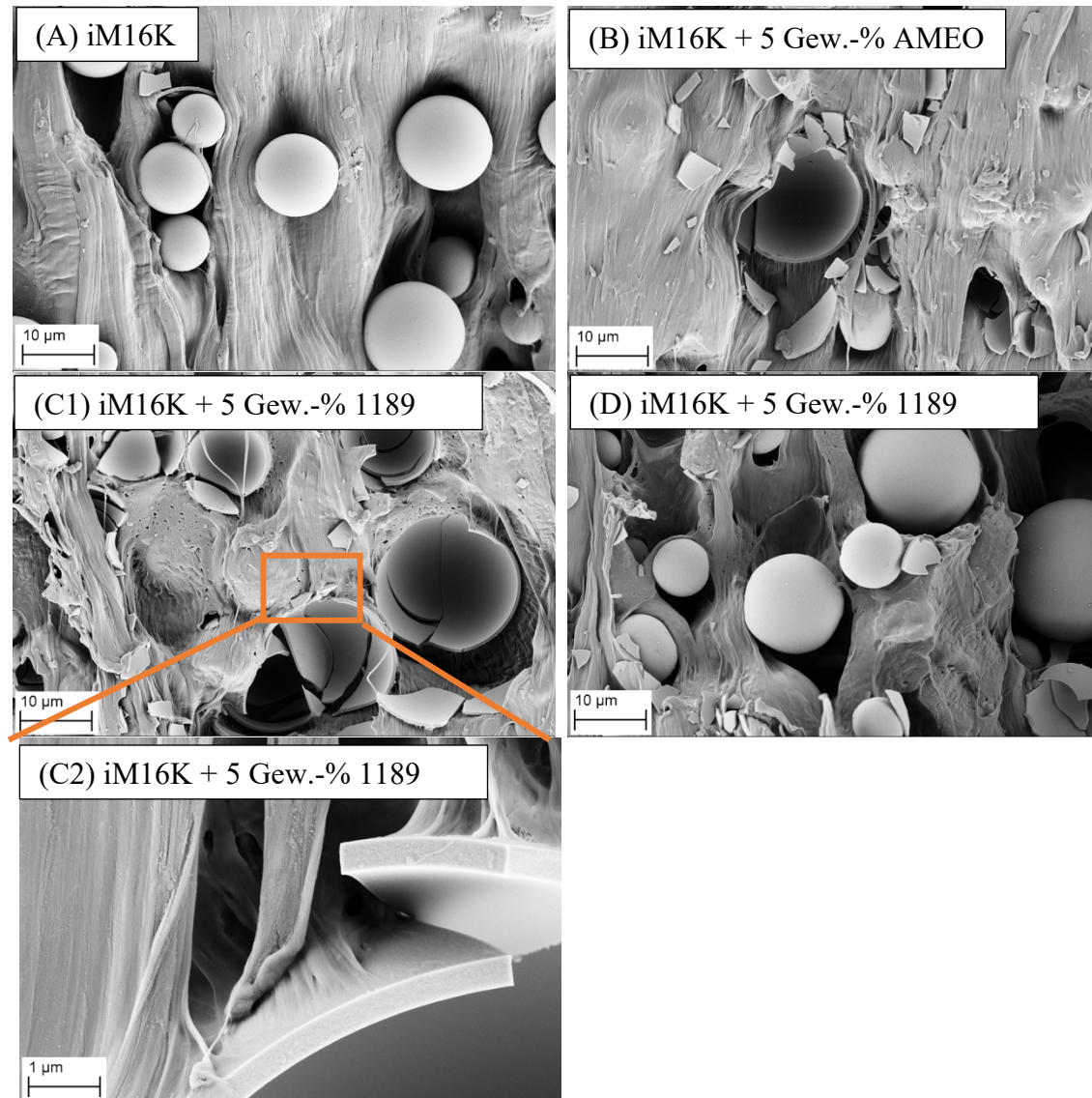


Abbildung 69 REM-Aufnahmen der Granulate der Verbundwerkstoffe ((A) 51 Vol-% iM16K, (B) 49 Vol-% iM16K + 5 Gew.-% AMEO, (C) 35 Vol-% iM16K + 5 Gew.-% 1189, (D) 26 Vol-% iM16K + 5 Gew.-% 9116).

Zugprüfstab

Neben dem Granulat wurden auch Zugstäbe mittels REM untersucht. Hierfür wurden Zugstäbe mit 50 Vol.-% MHGK (Soll-Wert) kryo-gebrochen und untersucht. Die Aufnahmen sind Abbildung 70 zu entnehmen.

Es zeigt sich ein ähnliches Ergebnis wie es bereits bei den REM-Aufnahmen der Granulate beobachtet wurde. In (A1) zeigt sich deutlich, dass keine Bindung zwischen Matrix und MHGK vorliegt. Genauer lässt sich dies auch in (A2) anhand des Luft-Spalts zwischen MHGK und PP-Matrix sehen. (B) und (C) zeigen, dass die MHGK vollständig mit Polymer überzogen sind, weshalb die einzelnen MHGK schwerer zu erkennen sind. In (C) zeigt sich erneut, dass die MHGK beim Bruch eher halbiert werden als dass sie sich von der Matrix lösen, wie es zum Beispiel in (D) zu sehen ist.

Zusammenfassung

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass es möglich ist, durch eine angepasste Funktionalisierung von Matrix und Füllstoff, eine stabile chemische Bindung zwischen den beiden Komponenten zu realisieren. Diese Haftung der MHGK an die Matrix im Fall von AMEO und 1189 ist so stabil, dass sich die MHGK beim Brechen (Kryo-Bruch) des PP-MHGK-Verbundwerkstoffes eher halbieren, als dass sie sich von der Matrix lösen.

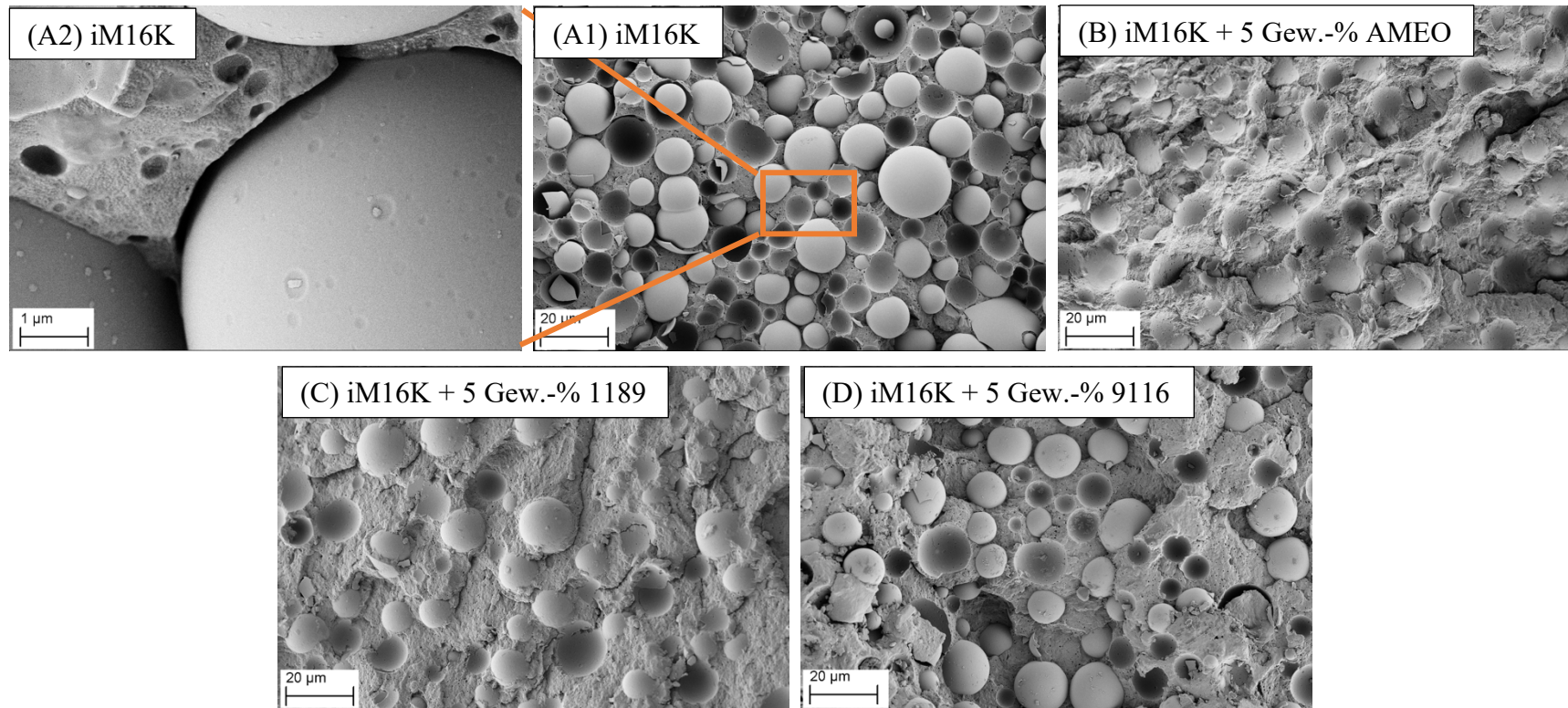


Abbildung 70 REM-Aufnahmen kryo-gebrochener Zugstäbe von Verbundwerkstoffen ((A) 51 Vol-% iM16K, (B) 49 Vol-% iM16K + 5 Gew.-% AMEO, (C) 35 Vol-% iM16K + 5 Gew.-% 1189, (D) 26 Vol-% iM16K + 5 Gew.-% 9116).

6.4.2 Dichte

Eine Zielsetzung dieser Arbeit war es, die Dichte von PP mit Hilfe von MHGK als Füllstoff zu reduzieren. Es wurden deshalb verschiedene Volumenanteile an MHGK (20, 30, 40, 50 Vol.-%) in die Matrix eingebracht. Laut theoretischer Berechnung (Mischungsregel) sollte sich die Dichte der PP-Matrix linear mit steigendem Füllstoffgehalt an MHGK verringern. In Abbildung 71 sind sowohl die gemessenen als auch die berechneten Dichten gegen den Volumenanteil an MHGK aufgetragen. Vermessen wurden hierfür präparierte Probekörper aus hergestellten Zugstäben.

Es lässt sich erkennen, dass bei allen vier funktionalisierten MHGK-Proben eine lineare Dichteänderung der PP-Matrix stattfindet, allerdings zeigt lediglich der Standard-MHGK-Typ iM16K eine perfekte Übereinstimmung zwischen Theorie und gemessenen Werten. Hiermit konnte eine Dichtereduzierung von 23,9 % erreicht werden.

Bei den silaniserten Proben wird eine leichte Verschiebung zwischen Theorie und Messung hin zu höheren Werten beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass ein etwas höherer Kugelbruch bei den funktionalisierten als bei den unfunktionalisierten Proben auftritt. Um dies zu Überprüfen wurde die Überlebensrate der Proben mittels Veraschung bestimmt. Beim Standard-MHGK-Typ iM16K konnte eine Überlebensrate von 95 % bestimmt werden, bei iM16K + AMEO 92 %, bei iM16K + 1189 90 % und bei iM16K + 9116 nur noch 87 %. Grund für den höheren Kugelbruch ist die durch die Silanisierung erhöhte spezifische Oberfläche der MHGK. Eine höhere spezifische Oberfläche bei nahezu gleichbleibender Dichte bewirkt, dass Reibungskräfte, wie sie sowohl im Compoundierungs- als auch im Spritzgussprozess auftreten, verstärkt werden, da mehr Angriffsfläche vorhanden ist [162].

Trotz des leicht höheren Kugelbruches der funktionalisierten MHGK im Gegensatz zur Standard-MHGK iM16K konnte dennoch eine Dichtereduzierung von 18,2 % (iM16K + AMEO) und 12,5 % (iM16K + 1189, iM16K + 9116) erzielt werden. Die gemessenen sowie berechneten Werte als auch die dadurch erhaltene Reduzierung der Dichte sind Tabelle 32 zu entnehmen.

Tabelle 32 Gemessene und berechnete Dichtewerte der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit einem Silan-Gehalt von 5 Gew.-%.

		20 Vol.-%	30 Vol.-%	40 Vol.-%	50 Vol.-%
iM16K	Ist-Wert	22	29	39	51
	Dichte [g/cm ³] berechnet	0,79	0,75	0,71	0,67
	Dichte [g/cm ³] gemessen	0,79	0,76	0,71	0,67
	Reduzierung [%]	10,2	14,7	19,3	23,9
iM16K + 5 Gew.-% AMEO	Ist-Wert	21	31	40	49
	Dichte [g/cm ³] berechnet	0,79	0,75	0,71	0,67
	Dichte [g/cm ³] gemessen	0,81	0,78	0,75	0,72
	Reduzierung [%]	7,9	11,4	14,8	18,2
iM16K + 5 Gew.-% 1189	Ist-Wert	19	22	31	35
	Dichte [g/cm ³] berechnet	0,79	0,75	0,71	0,67
	Dichte [g/cm ³] gemessen	0,82	0,81	0,77	0,77
	Reduzierung [%]	6,8	7,9	12,5	12,5
iM16K + 5 Gew.-% 9116	Ist-Wert	11	14	23	26
	Dichte [g/cm ³] berechnet	0,79	0,75	0,71	0,67
	Dichte [g/cm ³] gemessen	0,85	0,83	0,80	0,77
	Reduzierung [%]	3,4	5,7	9,1	12,5

6 Ergebnisse und Diskussion

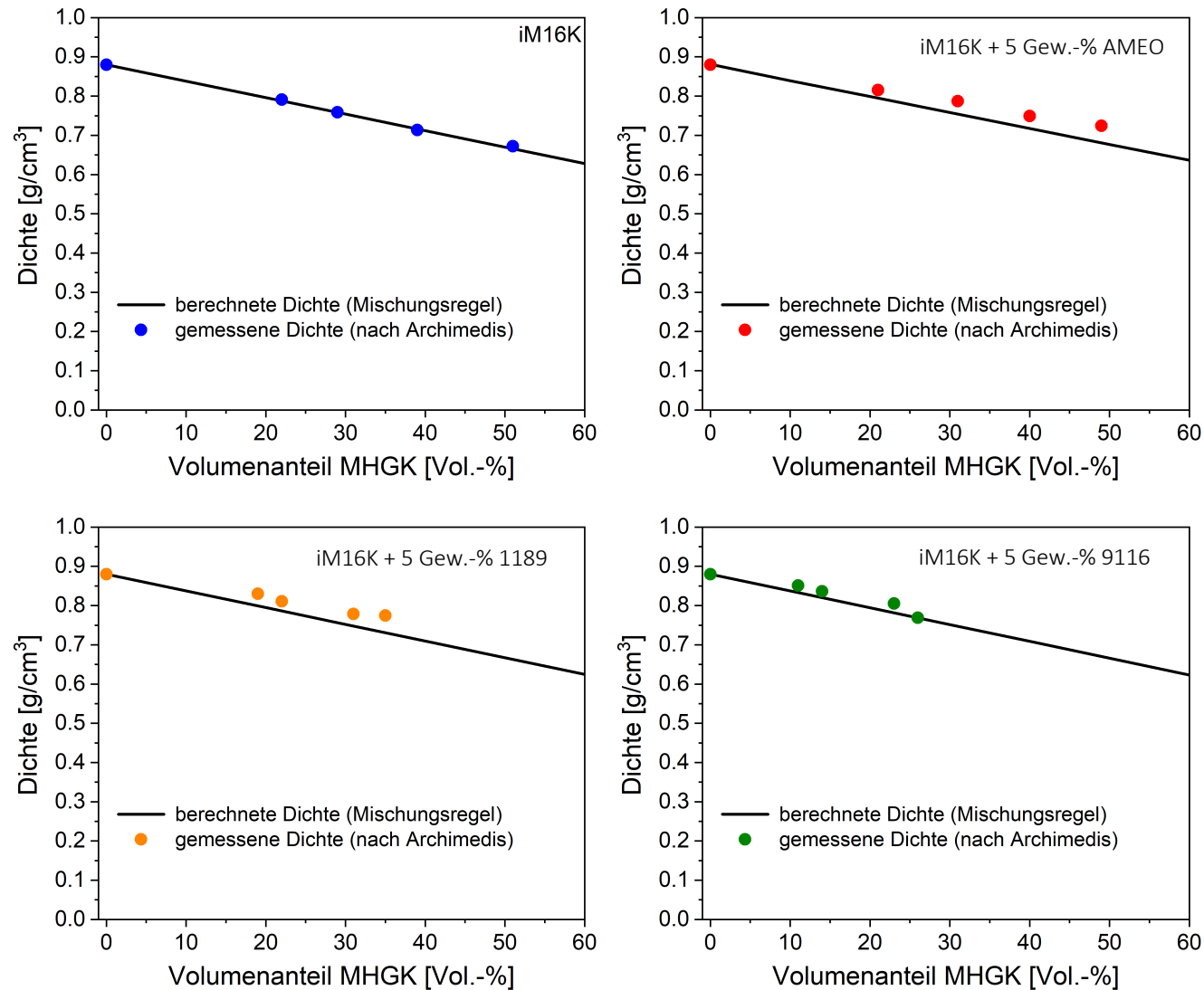


Abbildung 71 Berechnete und gemessene Dichten der einzelnen Verbundwerkstoffe aufgetragen gegen den gemessenen Vol.-% der silanisierten MHGK.
(Standardabweichungen sind kleiner als die dargestellten Messpunkte)

6.4.3 Wärmeleitfähigkeit

Neben einer Reduzierung der Dichte war ein entscheidender Punkt die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit. Der Einfluss kann hierbei mittels der Maxwell-Gleichung theoretisch bestimmt werden. Von den hergestellten PP-MHGK-Verbundwerkstoffen wurden deshalb Wärmeleitfähigkeitsbestimmungen durchgeführt. Vermessen wurden hierfür hergestellte Zugstäbe.

Die gemessenen sowie die berechneten Wärmeleitfähigkeiten der Verbundwerkstoffe sind in Abbildung 73 gegen den gemessenen Volumenanteil der MHGK aufgetragen. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 33 aufgelistet.

Wie bereits bei der Betrachtung der Dichte zeigt sich auch hier eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und gemessenen Werten für den Standard-MHGK-Typ iM16K. Mit einem Volumenanteil von 50 % konnte so eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit von 24 % erzielt werden. Bei den funktionalisierten MHGK iM16K + 5 Gew.-% AMEO und iM16K + 5 Gew.-% 1189 ist teilweise ebenfalls eine Übereinstimmung der gemessenen Werte mit der Theorie zu erkennen. Deutliche Abweichungen zeigt hingegen der MHGK-Typ iM16K + 5 Gew.-% 9116. Hier weisen die Wärmeleitfähigkeiten sogar geringere Werte als die Theorie besagt auf. Da die Dichte diese deutliche Abweichung nicht zeigt, können Lufteinschlüsse, infolge der erschwerten Verarbeitung, nicht als Grund herangezogen werden. Wohl eher sind zusätzliche Wärmeleitbarrieren um die MHGK vorhanden. Dies kann zum Einen dadurch auftreten, dass die Anbindung zwischen Füllstoff und Matrix nicht gegeben ist. Die fehlende Anbindung lässt sich auch aus der REM-Aufnahme in Abbildung 72 erschließen.

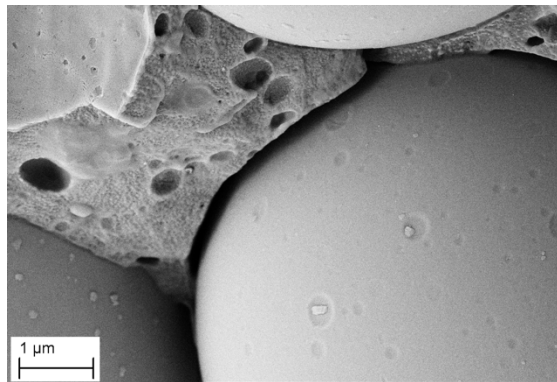


Abbildung 72 REM-Aufnahme eines PP-MHGK-Verbundwerkstoffes mit fehlender Anbindung des Füllstoffes an die Matrix.

Durch den Einsatz von MHGK als Füllstoff für eine PP-Matrix konnte so die Wärmeleitfähigkeit um 20 % (iM16K + 5 Gew.-% AMEO) bzw. 16 % (iM16K + 5 Gew.-% 1189 und iM16K + 5 Gew.-% 9116) reduziert werden.

Tabelle 33 Gemessene und berechnete Wärmeleitfähigkeiten der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit einem Silan-Gehalt von 5 Gew.-%.

		20 Vol.-%	30 Vol.-%	40 Vol.-%	50 Vol.-%
iM16K	Ist-Wert	22	29	39	51
	Dichte [g/cm ³] berechnet	0,23	0,22	0,20	0,19
	Dichte [g/cm ³] gemessen	0,22	0,21	0,21	0,19
	Reduzierung [%]	12	16	16	24
iM16K + 5 Gew.-% AMEO	Ist-Wert	21	31	40	49
	Dichte [g/cm ³] berechnet	0,23	0,22	0,20	0,19
	Dichte [g/cm ³] gemessen	0,22	0,21	0,21	0,19
	Reduzierung [%]	12	16	16	20
iM16K + 5 Gew.-% 1189	Ist-Wert	19	22	31	35
	Dichte [g/cm ³] berechnet	0,23	0,22	0,20	0,19
	Dichte [g/cm ³] gemessen	0,22	0,22	0,21	0,21
	Reduzierung [%]	12	12	16	16
iM16K + 5 Gew.-% 9116	Ist-Wert	11	14	23	26
	Dichte [g/cm ³] berechnet	0,23	0,22	0,20	0,19
	Dichte [g/cm ³] gemessen	0,22	0,22	0,21	0,21
	Reduzierung [%]	12	12	16	16

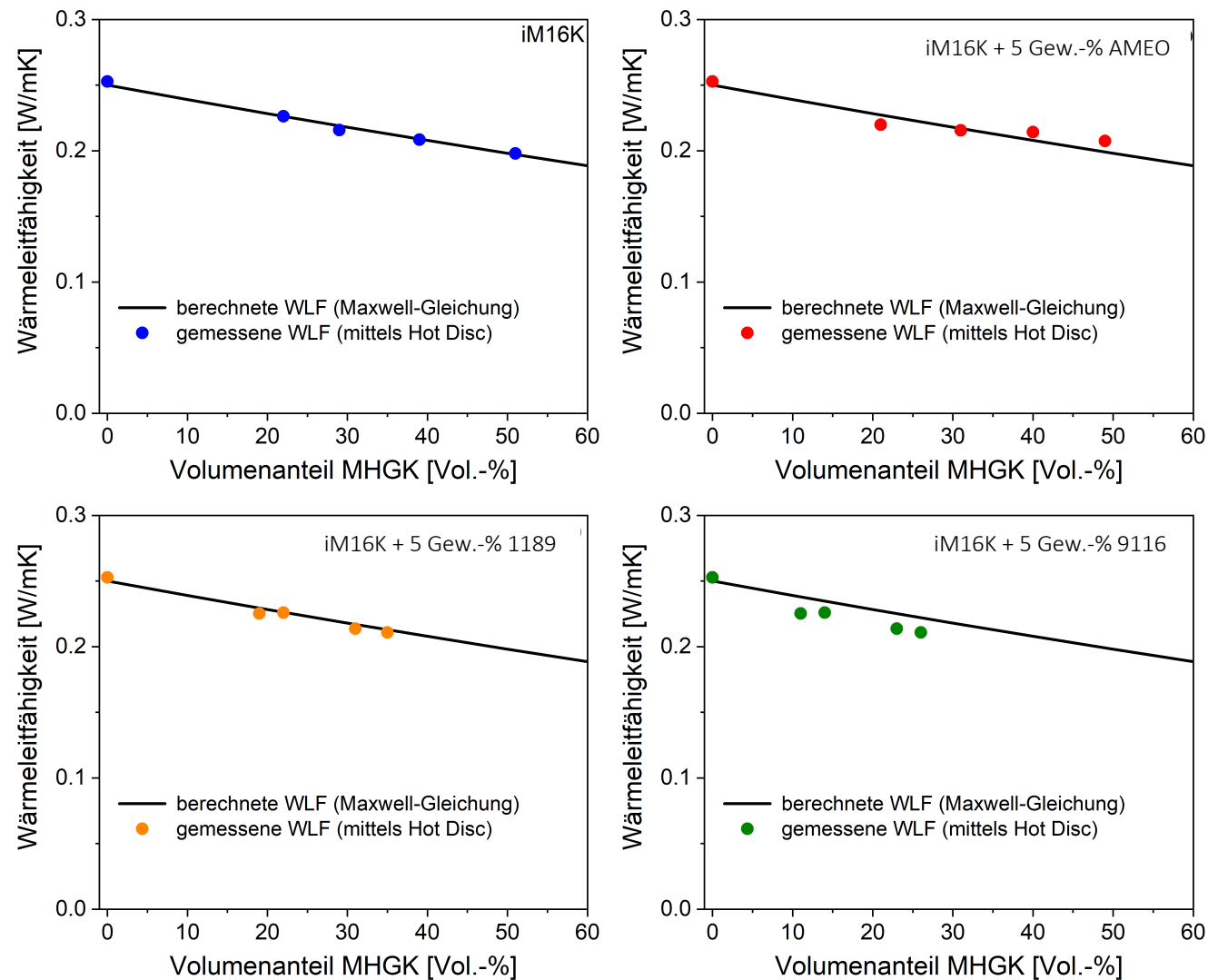


Abbildung 73 Berechnete und gemessene WLF der einzelnen Verbundwerkstoffe aufgetragen gegen den gemessenen Vol.-% der silanisierten MHGK.
(Standardabweichungen sind kleiner als die dargestellten Messpunkte).

6.4.4 Thermische Eigenschaften

Neben der thermogravimetrischen Untersuchung wurden die hergestellten Verbundwerkstoff-Pellets zusätzlich mittels der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht, um den Einfluss der MHGK auf das Schmelzverhalten und des Kristallisationsverhalten des Polypropylen hinsichtlich eines möglichen Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften, zu untersuchen.

In Abbildung 74 sind beispielhaft erhaltene DSC-Kurven der PP-Matrix sowie der modifizierten Matrix und von einzelnen PP-MHGK-Verbundwerkstoffe dargestellt. Die erhaltenen Daten sind Tabelle 34 zu entnehmen.

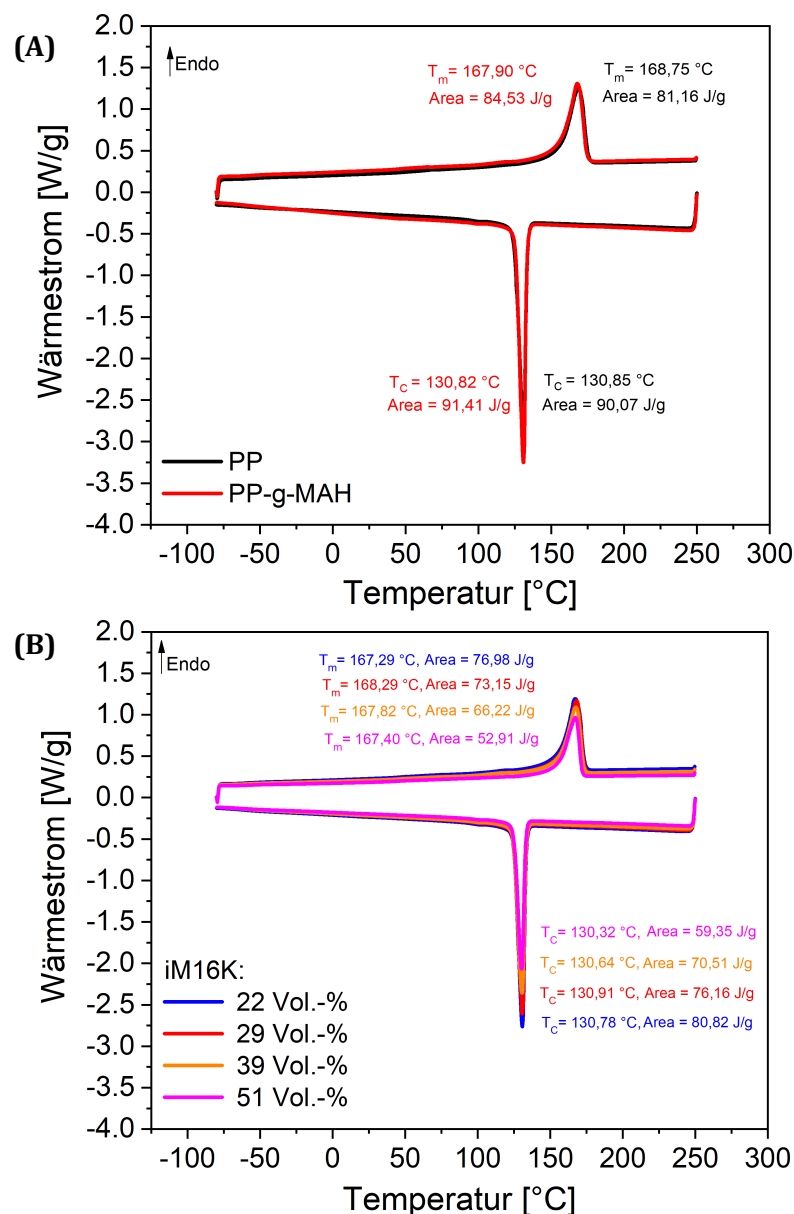


Abbildung 74 Aufheiz- und Abkühlkurven der DSC-Messungen des reinen PP und PP-g-MAH (A) sowie der unmodifizierten MHGK iM16K (B).

Betrachtet man zunächst die Aufheiz- und Abkühlkurven des reinen PP und des Haftvermittlers PP-g-MAH (Abbildung 74 (A)), so zeigt sich, dass beide Komponenten kompatibel in ihrem Schmelzverhalten sind. Sowohl die Schmelztemperatur (T_m) als auch die Rekristallisationstemperatur (T_c) stimmen nahezu überein. So kann bei der Herstellung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe auf das Temperaturprofil von reinem PP zurückgegriffen werden. Durch das Einbringen von MHGK in die PP-Matrix (Abbildung 74 (B)) zeigt sich ebenfalls keine Änderung der Schmelz- und Rekristallisationstemperatur. Dies zeigt sich bei allen hergestellten PP-MHGK-Verbundwerkstoffe. Allerdings kann mit steigendem Füllstoffgehalt die benötigte Wärmeenthalpie für den Schmelzvorgang von 81,16 J/g (PP) auf 52,91 J/g (51 Vol.-% iM16K) reduziert werden. Bei der Rekristallisation konnte die benötigte Enthalpie ebenfalls von 90,07 J/g (PP) auf 59,35 J/g (51 Vol.-% iM16K) verringert werden, was jedoch bei beiden Enthalpien auf eine reduzierte Menge an benötigtem Polymer zurückzuführen ist. Auch der Kristallisationsgrad zeigte keine signifikante Veränderung durch das Einbringen von MHGK (Tabelle 34). Dieser wird dabei folgendermaßen bestimmt:

$$\omega_{krist} = \frac{\Delta_{m(Probe)}}{\Delta_{m(100 \% kristalline Probe)}} \cdot 100\% \quad (6.4.4.1)$$

$$\text{mit } \Delta_{m(100 \% kristalline Probe)} = 207 \frac{J}{g} (PP) [163]$$

Da durch das Einbringen von MHGK in die PP-Matrix der Anteil an PP mit steigendem Füllstoffgehalt verringert wird, muss dies in die Berechnung mit einbezogen werden. Durch Umstellung der Standardgleichung bzw. durch Rausrechnen des MHGK-Anteils, kann jedoch der anteilige Kristallinitätsgrad umgerechnet werden:

$$\Delta_{m(PP_{Compound})} = \Delta_{m(PP)} - wt. - \% MHGK \quad (6.4.4.2)$$

$$\textbf{Beispiel: } \Delta_{m(PP)} = 91,41 \frac{J}{g} \equiv 100 \%, \quad \rightarrow \Delta_{m(PP_{Compound})} = 80,82 \frac{J}{g} \equiv 88 \%,$$

$$\textbf{Dreisatz: } 80,81 \text{ J/g} \rightarrow 88 \%, \quad X \rightarrow 100 \%, \rightarrow 100 \% = 91,84 \text{ J/g},$$

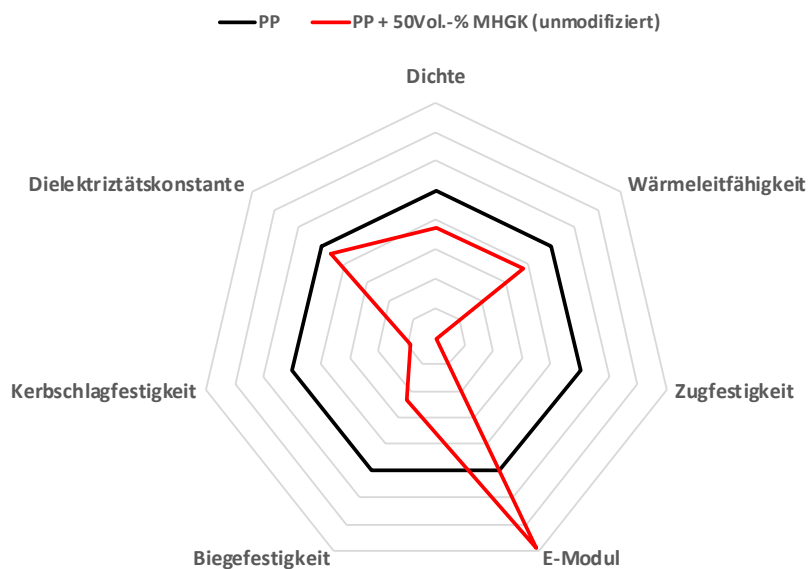
Zusammenfassend ist somit zu sagen, dass sowohl der Haftvermittler, als auch die MHGK sowie die Silanisierung keinen Einfluss auf das Schmelzverhalten und das Kristallisationsverhalten zeigen und somit auf die mechanischen Eigenschaften der Standard-PP-Matrix keinen Einfluss ausüben sollten. Deswegen wird im Weiteren auch nicht näher darauf eingegangen.

Tabelle 34 Berechnete Kristallinitätsgrade der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe.

Probe	Schmelzenthalpie $\Delta_m(\text{Probe})$ [J/g]	Kristallinitätsgrad ω_{krist} [%]	Schmelzenthalpie $\Delta_m(\text{PP})$ [J/g]	ω_{krist} (PP) [%]
PP/PP-g-MAH	91,41	44,16	-	-
+ 12 Gew.-% MHGK	80,82	39,04	91,84	44,36
+ 18 Gew.-% MHGK	76,16	36,79	92,87	44,86
+ 25 Gew.-% MHGK	70,51	34,06	94,01	45,42
+ 34 Gew.-% MHGK	59,35	28,67	89,92	43,44

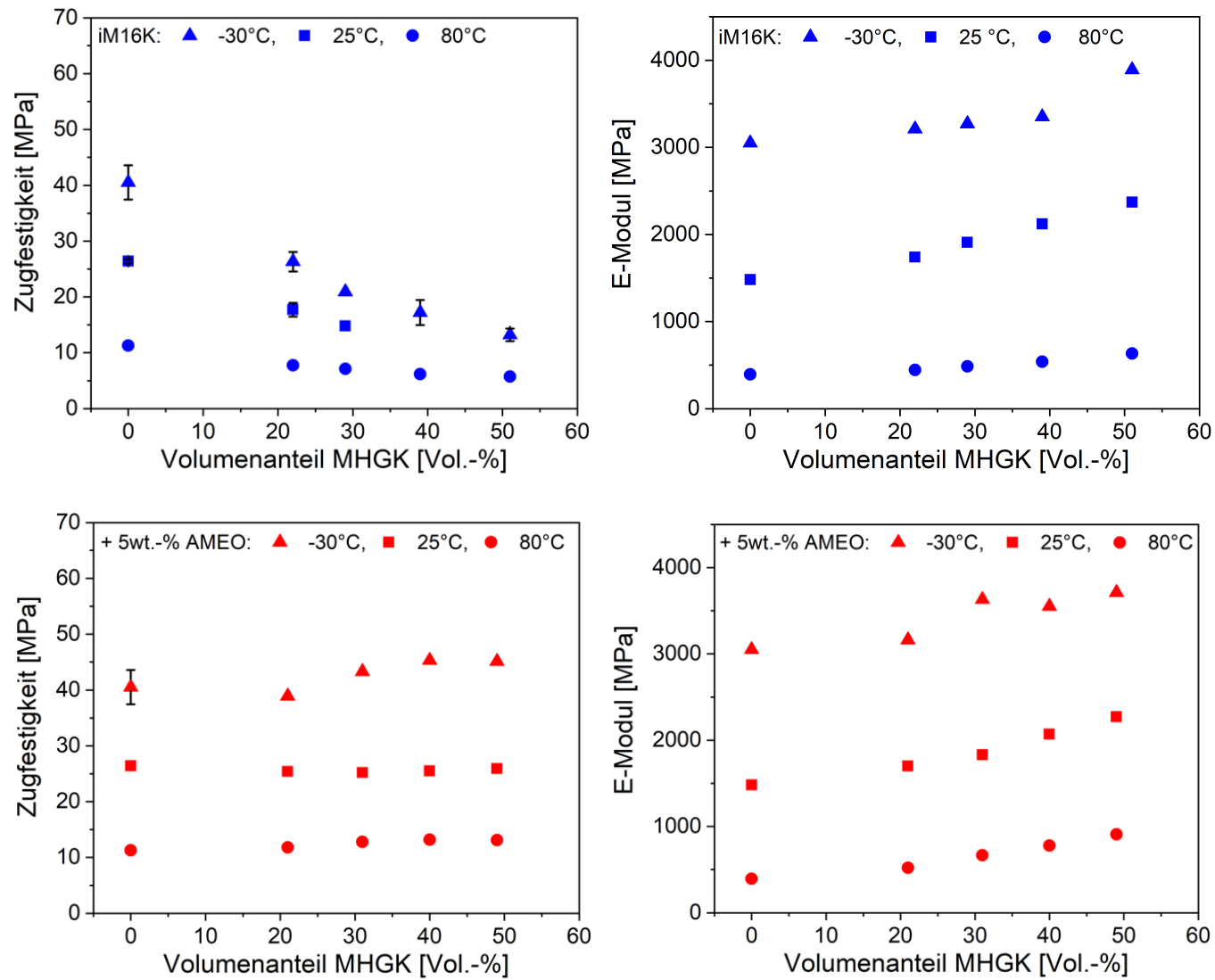
6.4.5 Mechanische Eigenschaften

Da zu den zentralen Zielen neben der Wärmeleitfähigkeitsreduzierung der PP-Matrix auch das Erreichen der mechanischen Festigkeit wie ungefülltes PP war, trotz Füllgraden von 50 Vol.-% MHGK, wurden in einem weiteren Schritt, mechanische Charakterisierungen an den PP-MHGK-Verbundwerkstoffe durchgeführt. Diese sind in diesem Abschnitt näher beschrieben. In Abbildung 75 ist der Vergleich der Kenngrößen von PP mit dem Verbundwerkstoff mit 50 Vol.-% unmodifizierten MHGK graphisch dargestellt.

**Abbildung 75** Vergleich der Kenngrößen der reinen PP-Matrix und der mit 50 Vol.-% unmodifizierten MHGK.

6.4.5.1 Zugfestigkeit

Um die Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Temperatur der einzelnen PP-MHGK-Verbundwerkstoffe zu ermitteln, wurden Zugversuche bei drei verschiedenen Temperaturen (-30 °C, 25 °C und 80 °C) durchgeführt. Die erhaltenen Werte sowie die E-Moduln sind in Abbildung 76 und Abbildung 77 gegen den Volumenanteil der MHGK aufgetragen. Die aufgezeichneten Spannungs-Dehnungs-Diagramme sowie die erhaltenen Werte sind dem Anhang zu entnehmen.



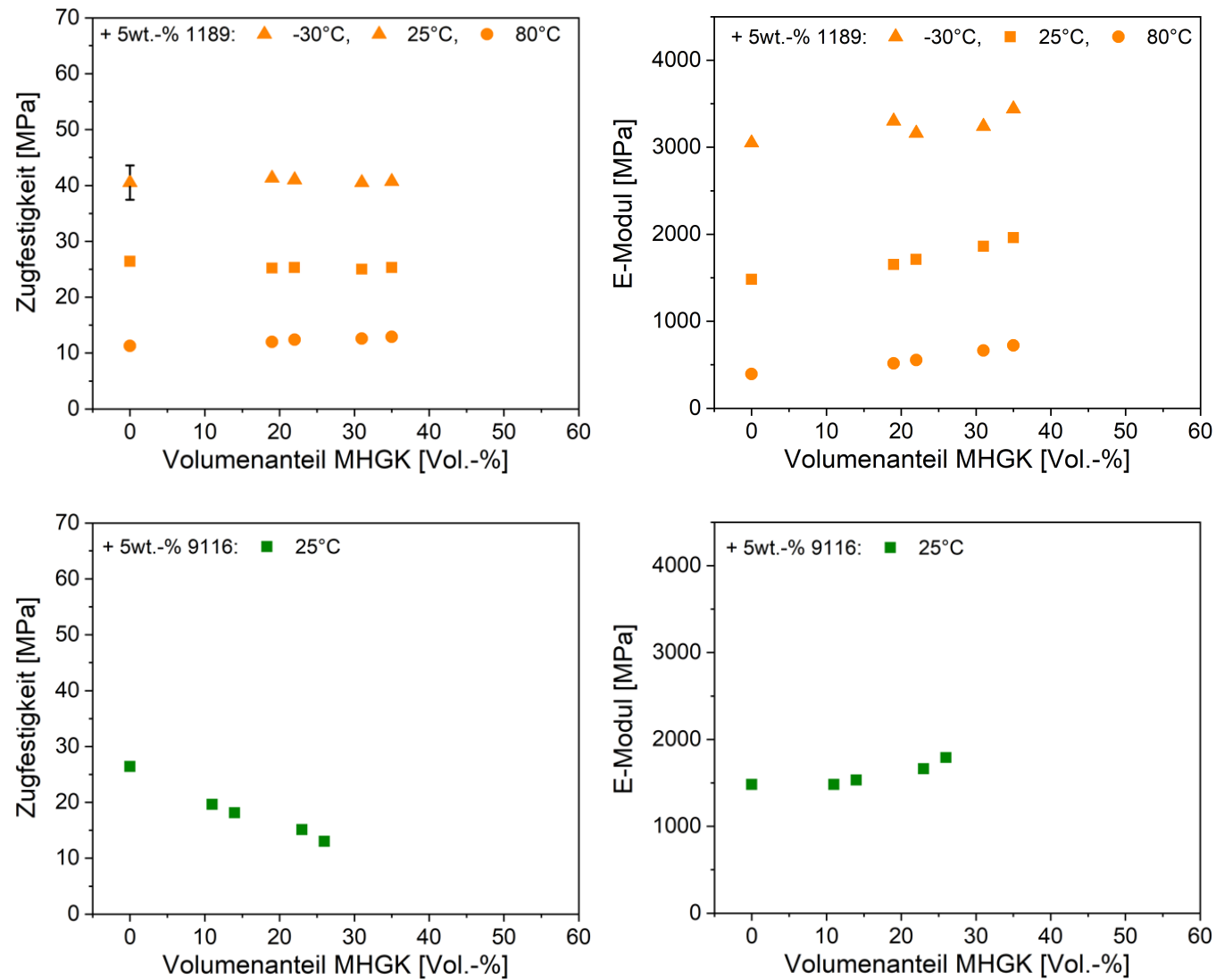


Abbildung 76 Ergebnisse der Zugfestigkeitsprüfung der einzelnen PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit verschiedenen Silanen.
(Standardabweichungen sind teilweise kleiner als die dargestellten Messpunkte).

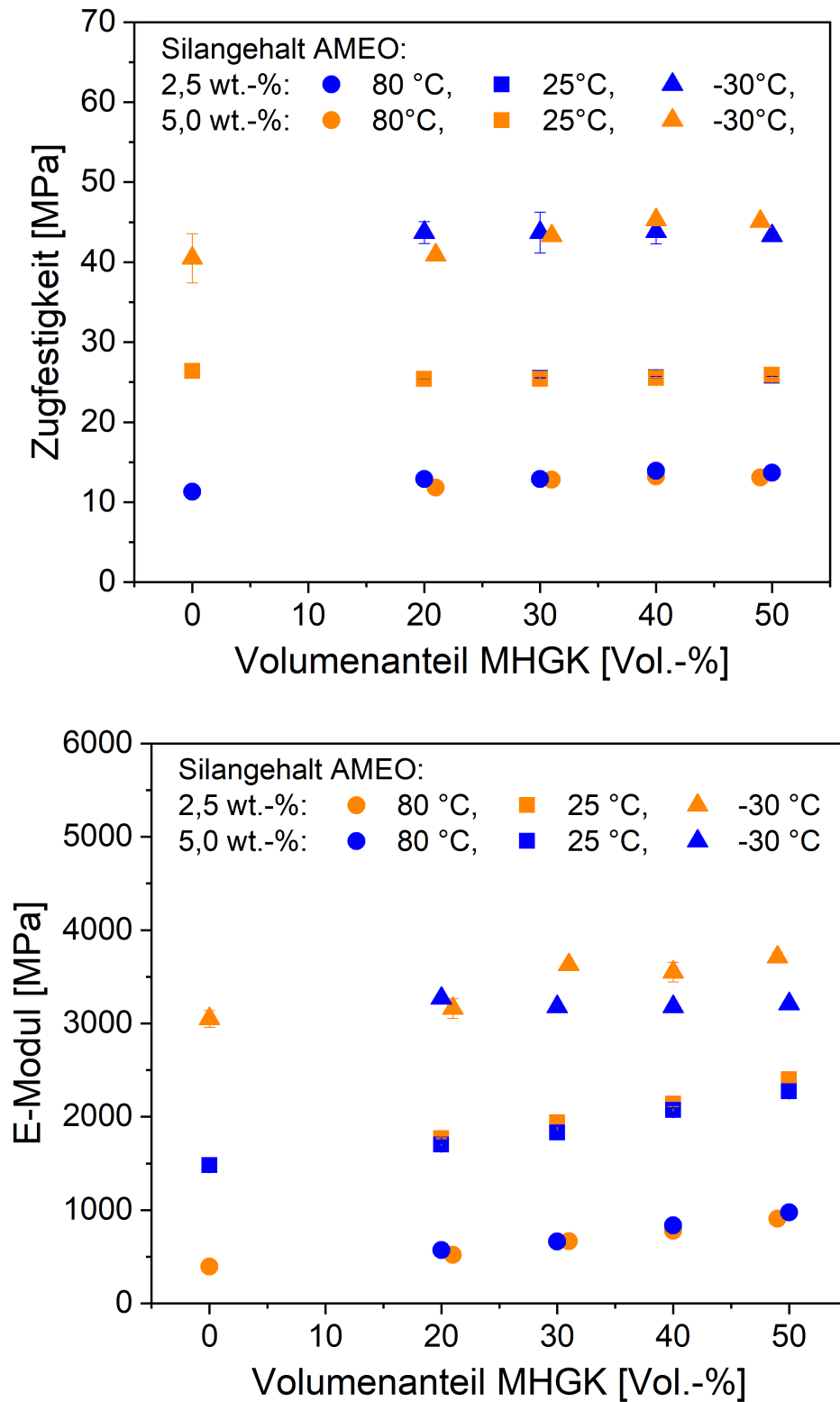


Abbildung 77 Ergebnisse der Zugfestigkeitsprüfung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit 2,5 und 5,0 Gew.-% AMEO bei verschiedenen Prüftemperaturen.
 (Standardabweichungen sind teilweise kleiner als die dargestellten Messpunkte)

In Abbildung 76 sind die Ergebnisse für Zugfestigkeit und E-Modul des Zugversuches bei verschiedenen Temperaturen (-30 °C, 25 °C und 80 °C) für den MHGK-Typ iM16K sowie für die funktionalisierten MHGK mit den unterschiedlichen Silanen mit einem Gehalt von 5,0 Gew.-% gegen den Volumenfüllgrad aufgetragen.

Bei der Standardkugel iM16K zeigt sich bei allen drei Temperaturen ein Abfall der Zugfestigkeit bei steigendem Volumenanteil, wie es durch die Theorie vorhergesagt wird. Bei 80 °C zeigten sich die geringsten Werte, was im Eigenschaftsprofil der Polypropylene begründet ist. Diese weisen T_g um 0 °C auf, zudem liegt die Dauergebrauchstemperatur im Bereich um max. 100°C. Bei 80°C Prüftemperatur liegt somit eine hohe Kettenmobilität vor, welche sich durch Festigkeitswerte um 7 MPa widerspiegeln. Bei -30 °C hingegen befindet sich das Material unterhalb der Glasübergangstemperatur und somit in einem Zustand eingeschränkter Kettenmobilität. Dieser geordnete Zustand führt zu höheren Kennwerten der Zugfestigkeiten da die in das Bauteil während der Materialprüfung eingebrachte Energie besser dissipiert werden kann. Grund hierfür ist der teilkristalline Charakter von PP, da es neben ungeordneten Bereichen (amorph) auch geordnete Strukturen (kristallin) aufweist, welche in den Bereichen unterhalb von T_g einen positiven Einfluss auf die Festigkeiten des Materials haben. Die Kennwerte bei Raumtemperatur liegen zwischen den beiden anderen Temperaturen. Eine Zugfestigkeitsbestimmung bei den Messungen der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe bei 40 und 50 Vol.-% bei 25 °C war jedoch bei den gegebenen Prüfparametern (Softwareseitig) nicht bestimmbar (Abbildung 76, blaue Quadrate). Die Werte der E-Moduln können bei allen drei Temperaturen erhöht werden.

Dieses Verhalten kann auch bei der funktionalisierten MHGK mit dem Silan 9116 bereits bei 25 °C beobachtet werden, weshalb hier die beiden anderen Temperaturen nicht mehr getestet wurden. Der Hauptgrund für den Abfall der Zugfestigkeiten bei allen Proben ist die fehlende Anbindung der MHGK zur PP-Matrix (Abbildung 79). Auch eine erhoffte Verschlaufung des Silans 9116, aufgrund der langen Seitenkette, mit der PP-Kette zeigte keine Verbesserung der mechanischen Kenngröße. Es lässt sich gut erkennen, dass die Kugeln als Fehlstellen im System fungieren und so die mechanische Festigkeit beeinflussen, da weniger Polymer-Matrix-Volumen zur Verfügung steht, um diese aufrecht zu erhalten. Die Bruchmechanik des PP-MHGK-Verbundwerkstoffe lässt sich anhand der REM-Bilder gleichsetzen mit dem einer Standard-PP-Matrix (Abbildung 78). Wie bei der PP-Matrix lässt sich auch im PP-MHGK-Compound nach dem Bruch ein eher zähes, fließendes Verhalten aufgrund der ausgebildeten morphologischen Struktur feststellen.

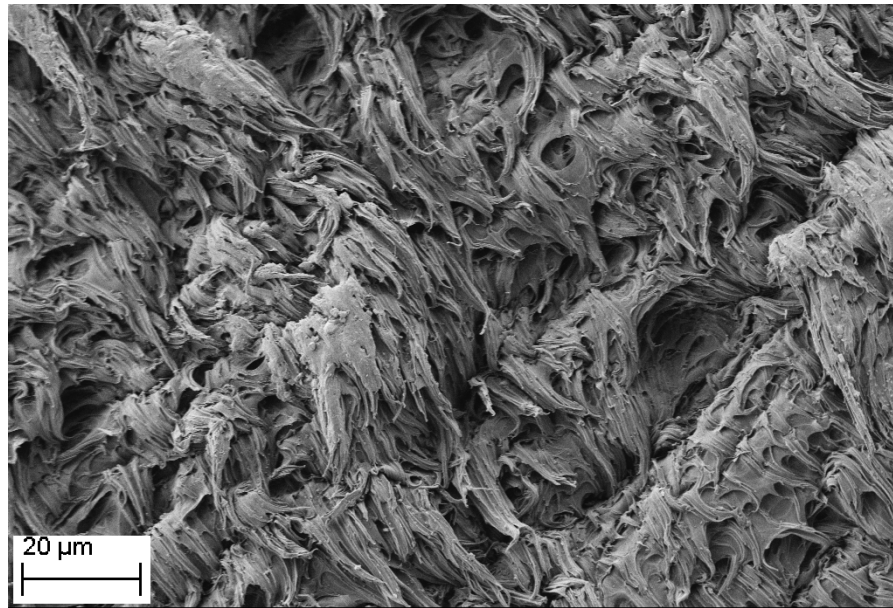


Abbildung 78 REM-Aufnahme eines geprüften Zugstabes einer PP-Matrix bei 25 °C.

Beim Amino-funktionalisierten MHGK-Typ iM16K (AMEO, 1189) hingegen konnte bei allen Temperaturen und Volumengehalten an MHGK die Zugfestigkeit der PP-Matrix erhalten werden. Es zeigt sich teilweise sogar eine leichte Verbesserung. Diese Verbesserung lässt sich damit erklären, dass wie in Abbildung 80 zu sehen, die Anbindung der MHGK an die PP-Matrix so stabil ist, dass eher die Kugeln brechen als dass sie sich von der Matrix lösen. Somit wirkt neben dem Bruchverhalten des reinen Polypropylens zusätzlich das Brechen der MHGK auf die mechanische Stabilität. Auch zeigt sich im Gegensatz zum reinen PP bzw. zur unmodifizierten PP-MHGK-Matrix ein glattes Bruchbild.

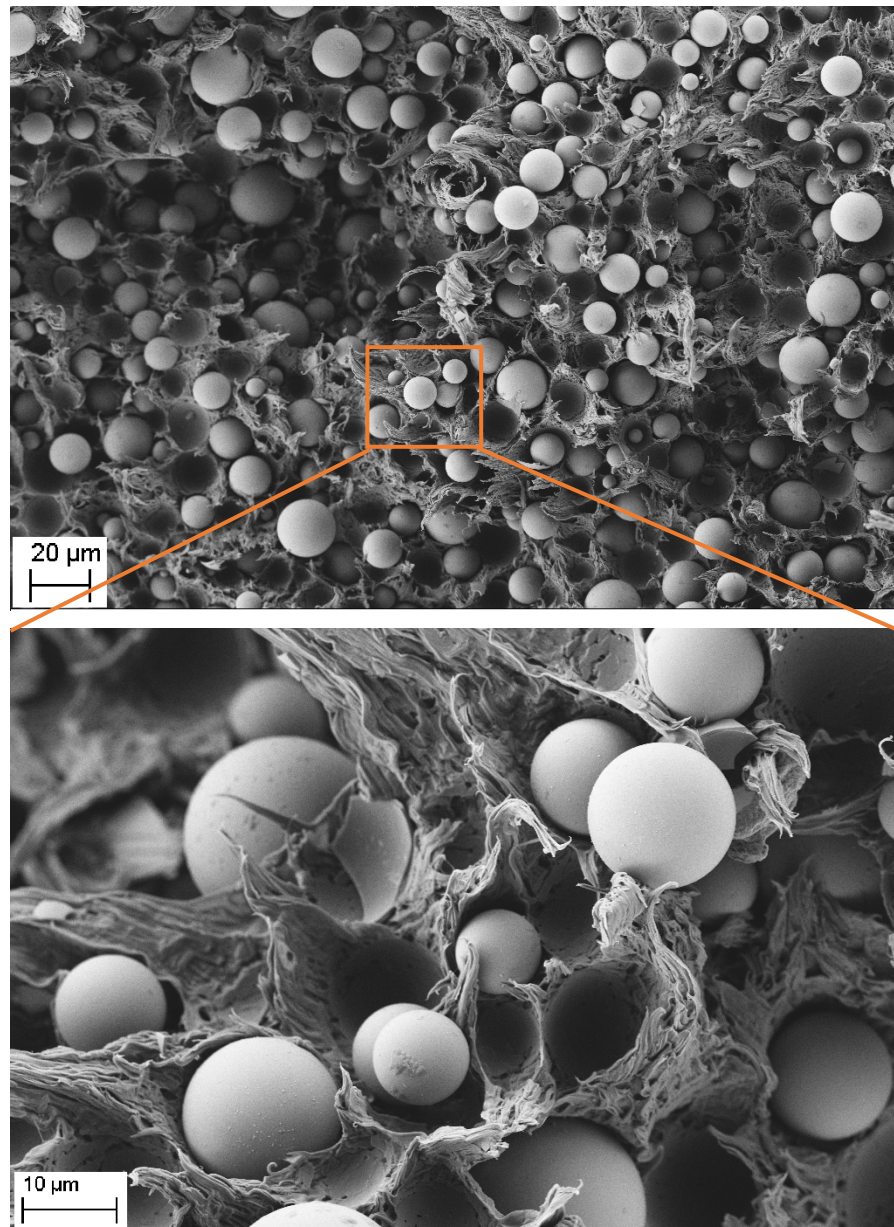


Abbildung 79 REM-Aufnahme eines geprüften Zugstabes eines PP-MHGK-Verbundwerkstoffe (iM16K mit 40 Vol.-% MHGK bei 25 °C).

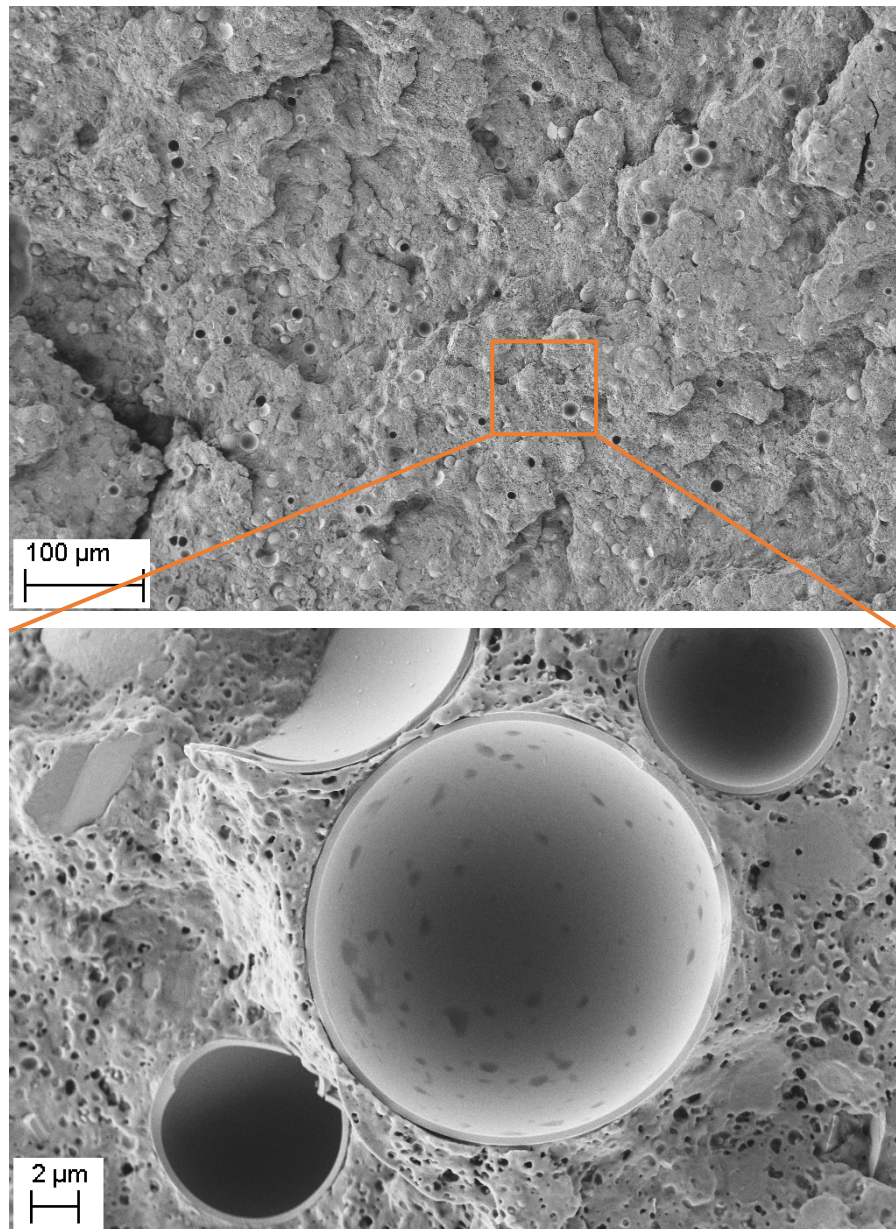


Abbildung 80 REM-Aufnahme eines geprüften Zugstabes eines PP-MHGK-Verbundwerkstoffes (iM16K mit 40 Vol.-% MHGK-AMEO bei 25 °C).

Dadurch kann die theoretische Überlegung, die mechanische Festigkeit durch das Erzielen einer stabilen chemischen Bindung, in diesem Fall Amid- oder Imid-Bindung, zwischen Füllstoff und Matrix bestätigt werden. Durch die Funktionalisierung der MHGK mit einem Amino-Silan und dem Einsatz eines angepassten Haftvermittlers kann somit trotz eines Volumenanteils an MHGK von 50 Vol.-% die mechanische Zugfestigkeit einer PP-Matrix erhalten werden. Zudem konnten die E-Moduln gesteigert werden.

In Abbildung 81 und sind zunächst die Werte der Zugfestigkeit und der E-Moduln der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe für verschiedene Silan-Gehalte (2,5 und 5,0 Gew.-% AMEO) aufgetragen.

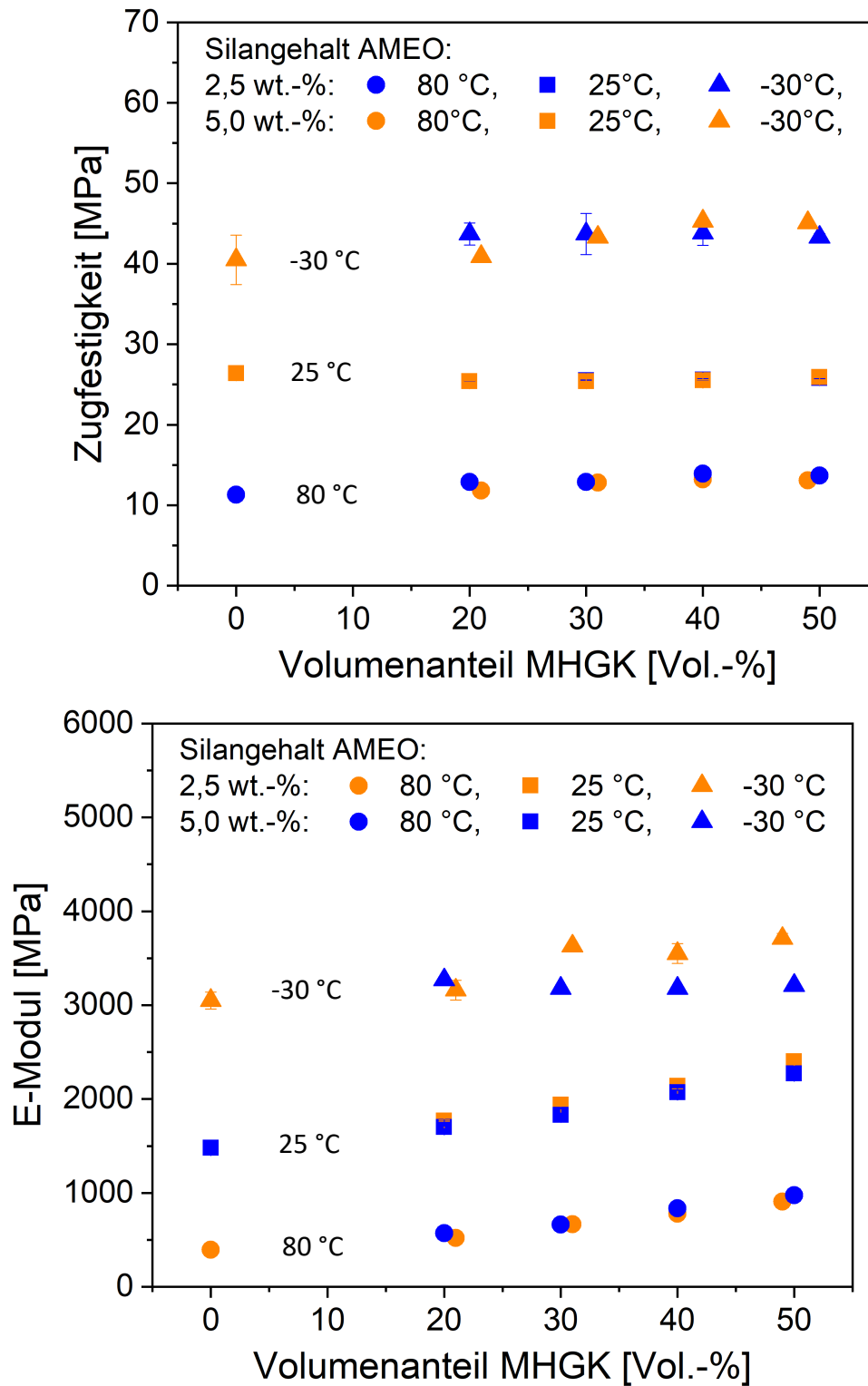


Abbildung 81 Ergebnisse der Zugfestigkeitsprüfung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit 2,5 und 5,0 Gew.-% AMEO bei verschiedenen Prüftemperaturen.
(Standardabweichungen sind teilweise kleiner als die dargestellten Messpunkte)

Es zeigt sich zunächst kein signifikanter Unterschied der Zugfestigkeit bei Raumtemperatur. Bei tiefen Temperaturen (-30 °C) hingegen konnten bei geringerem Volumenfüllgrad mit dem geringeren Silan-Gehalt höhere Werte erzielt werden als bei höherem Volumenfüllgrad mit dem höheren Silan-Gehalt. Hier zeigt sich erneut, dass ein passendes Verhältnis der funktionellen Gruppen entscheidend sein kann. Bei einer Temperatur von 80 °C ist wiederum kein eindeutiger Unterschied der beiden Silan-Gehalte erkennbar.

Bei der Betrachtung der E-Moduln zeigt sich bei 25 °C und 80 °C kein signifikanter Unterschied der beiden Silan-Gehalte. Bei -30°C hingegen konnte mit einem Silan-Gehalt von 2,5 Gew.-% deutlich höhere Werte erreicht werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Zugfestigkeit der PP-Matrix trotz einem Volumenanteil von 50 Vol.-% an MHGK erhalten werden kann. Dies ist lediglich mit einer angepassten Funktionalisierung beider Komponenten möglich. Der Standard-MHGK-Typ iM16K sowie mittels dem Silan 9116 funktionalisierte MHGK-Typ iM16K, zeigen einen Abfall der Zugfestigkeit, weil keine stabile chemische Bindung zwischen MHGK und PP-Matrix vorliegt. Erst durch den Einsatz von PP-g-MAH, als Haftvermittler, und einem Amino-Silan (2,5 und 5,0 Gew.-%) kann eine stabile chemische Bindung (Amid- oder Imid-Bindung) realisiert werden, was zum Erreichen der mechanischen Zugfestigkeit von ungefülltem PP führt.

6.4.5.2 Biegefestigkeit

Neben der Zugfestigkeit wurden ebenfalls die Biegefestigkeiten der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse für Biegefestigkeit und E-Modul sind graphisch aus Abbildung 82 und Abbildung 83 sowie tabellarisiert dem Anhang zu entnehmen

Die Biegefestigkeitsuntersuchung zeigte ein ähnliches Ergebnis wie die Zugfestigkeitsprüfung. In Abbildung 82 sind die Biegefestigkeit und E-Moduln der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silanen (5 Gew.-%) dargestellt. Die PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit dem MHGK-Typ iM16K und iM16K + 5 Gew.-% 9116 zeigen wieder einen Abfall mit steigendem Volumenanteil an MHGK. Dies ist erneut auf die fehlende Bindung zwischen Matrix und Füllstoff zurückzuführen. Mit einer stabilen chemischen Bindung wie bei den aminofunktionalisierten MHGK-Typen iM16K +AMEO und iM16K +1189 hingegen kann sogar eine Erhöhung der Biegefestigkeit erzielt werden. Somit kann durch eine erfolgreiche Funktionalisierung neben der Zugfestigkeit auch die Biegefestigkeit trotz eines Füllstoffgehaltes von 50 Vol.-% erhalten werden.

Die E-Moduln konnten, außer für den Verbundwerkstoff mit dem MHGK-Typ iM16K + 5 Gew.-% 9116, auch hier, durch das Einbringen der MHGK in die PP-Matrix mit steigendem Füllstoffgehalt erhöht werden.

In Abbildung 83 sind die Ergebnisse für Biegefestigkeit und E-Modul der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Silan-Gehalt gezeigt. Hier zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Verbundwerkstoffe.

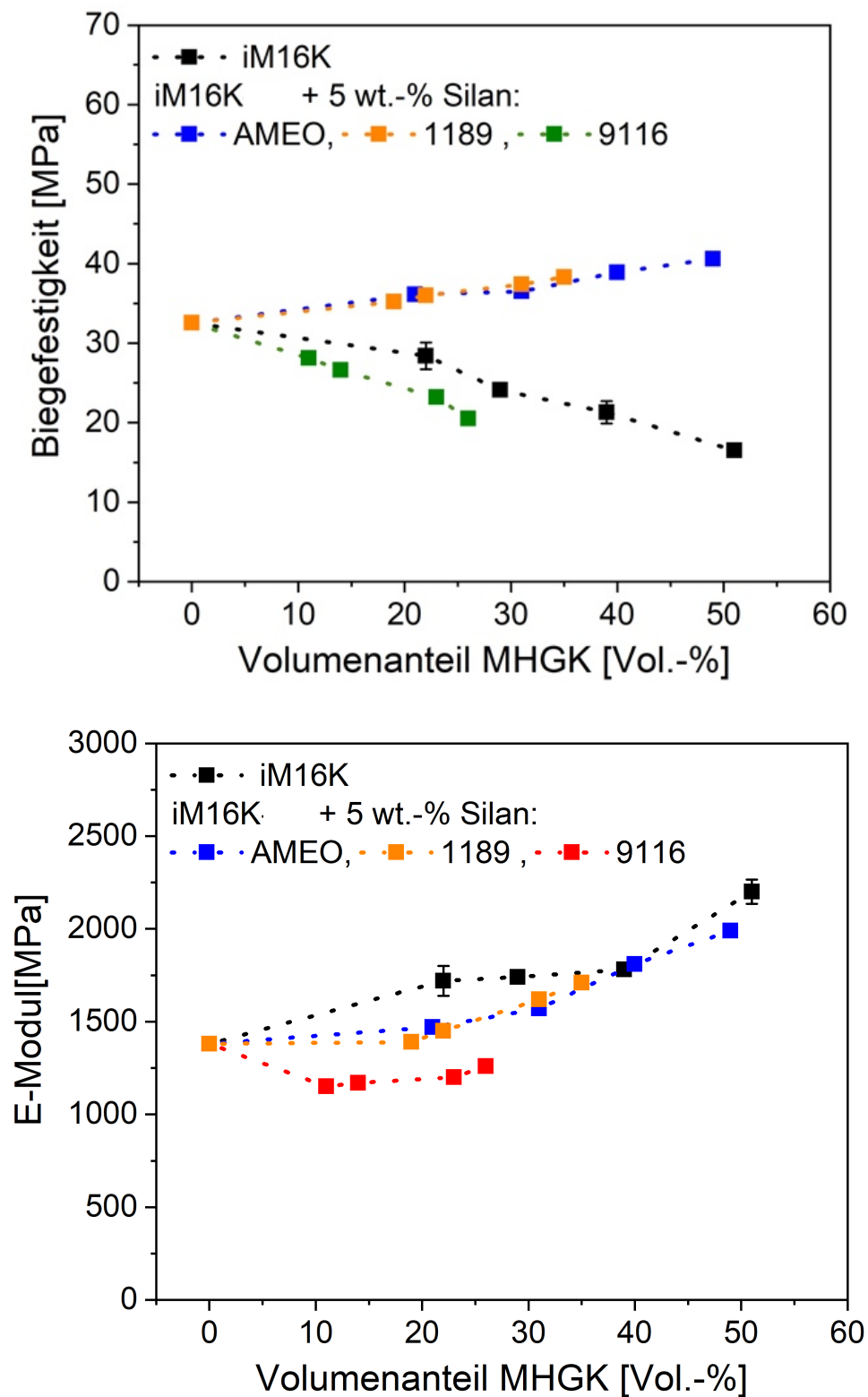


Abbildung 82 Ergebnisse der Biegefestigkeitsprüfung der einzelnen PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit verschiedenen Silanen.
(Linien dienen zur Verdeutlichung, Standardabweichungen sind teilweise kleiner als die dargestellten Messpunkte)

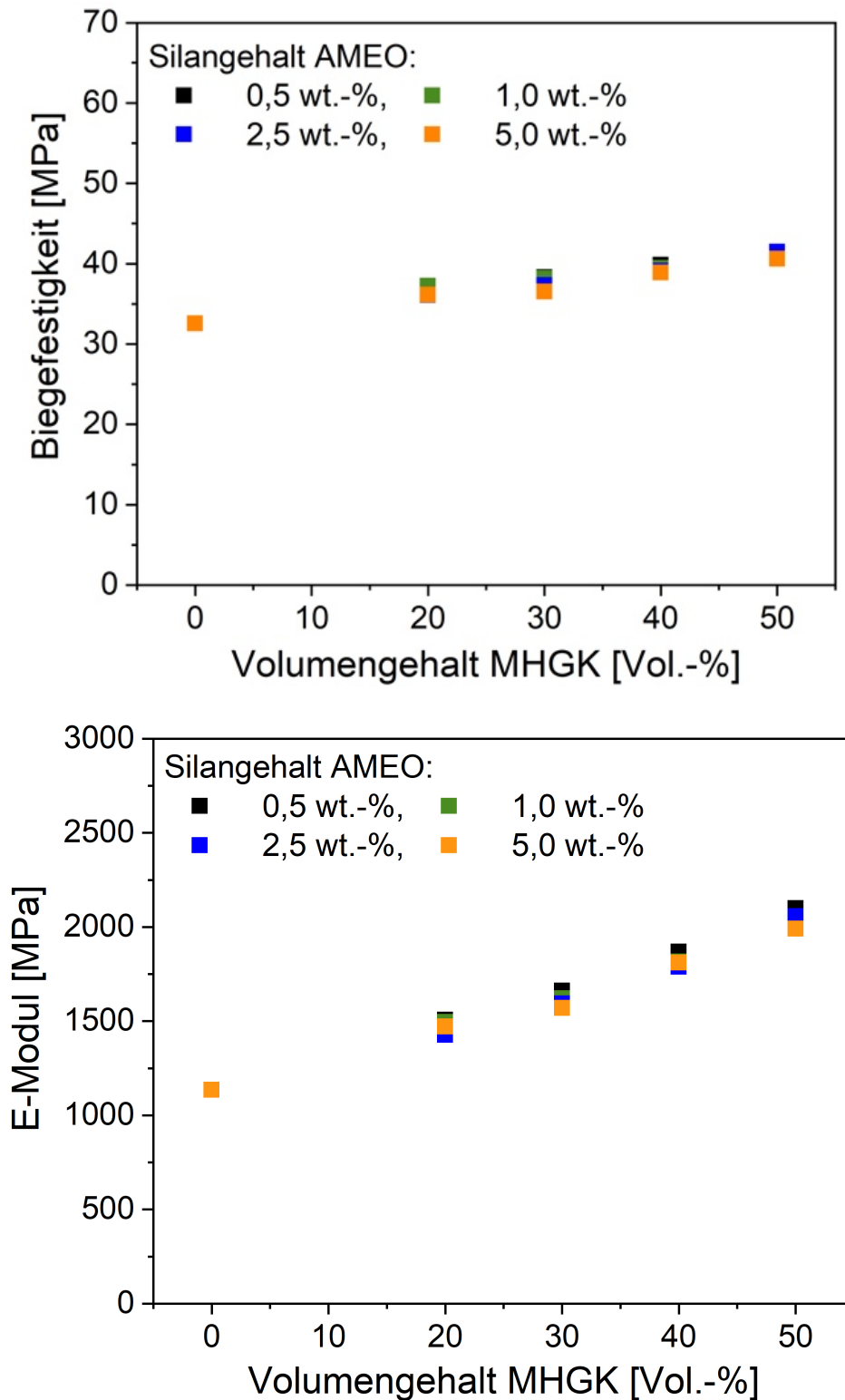


Abbildung 83 Ergebnisse der Biegefestigkeitsprüfung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe unterschiedlichem Silan-Gehalt (0,5; 1,0; 2,5; 5,0 Gew.-%). (Standardabweichungen sind kleiner als die dargestellten Messpunkte)

Zusammenfassend ist auch hier zu sagen, dass durch eine angepasste Funktionalisierung neben der Zugfestigkeit auch die Biegefestigkeit der reinen PP-Matrix trotz einem Volumenanteil von 50 Vol.-% MHGK erhalten bzw. sogar gesteigert werden kann.

6.4.5.3 Kerbschlagzähigkeit

Da Bauteilversagen durch Bruch in einer Anwendung problematisch werden kann, ist bei polymeren Bauteilen die Kerbschlagzähigkeit eine wichtige Kenngröße. Die Kerbschlagzähigkeit gibt an, wie viel Energie das Bauteil bis zum Bruch absorbieren kann. Deshalb wurde diese ebenfalls an den PP-MHGK-Verbundwerkstoffe untersucht. Polypropylen hat bei RT aufgrund der hohen Kristallisationsneigung im Vergleich zu beispielsweise PA (ca. 50 kJ/m²) und PVC (ca. 50 kJ/m²) eine geringe Kerbschlagzähigkeit (um 10 kJ/m², je nach Taktizität) [164,165].

Die Kerbschlagzähigkeitsversuche wurden an gekerbten Probekörper bei Raumtemperatur durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 84 und Abbildung 86 graphisch dargestellt. Die erhaltenen Kennwerte sind dem Anhang zu entnehmen.

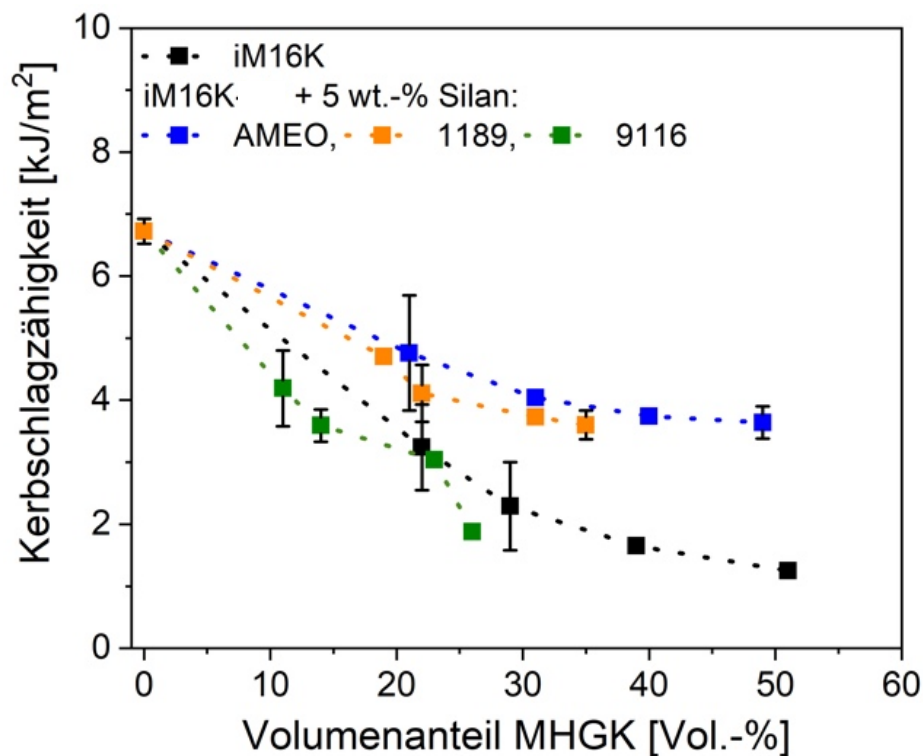


Abbildung 84 Ergebnisse der Kerbschlagprüfung der einzelnen PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit verschiedenen Silanen.

(Linien dienen zur Verdeutlichung, Standardabweichungen sind teilweise kleiner als die dargestellten Messpunkte).

Durch das Einbringen von MHGK in die PP-Matrix nimmt die Kerbschlagzähigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt ab (Abbildung 84). Grund hierfür ist neben den dadurch gebildeten Fehlstellen in der Matrix, dass prozentual weniger Polymer im Verbundwerkstoff vorhanden ist, welches die Schlagenergie absorbieren kann. Dieses prinzipielle Verhalten kann zwar durch die Funktionalisierung der MHGK nicht verhindert werden, jedoch kann der prozentuale Abfall der Kerbschlagzähigkeit verringert werden. Begründet ist dies damit, dass durch die stabile Anbindung der MHGK an die PP-Matrix die Rissbildung umgelenkt wird und so mehr Energie bis zum Bruch dissipiert werden kann. Dies zeigt sich auch in den REM-Bildern (Abbildung 85) der

Bruchstellen. Während die Bruchstelle bei der unmodifizierten Matrix (A) eher glatt verläuft, welches auf ein sprödes Materialverhalten hindeutet, lässt sich eine deutlich unebenere Fläche bei der modifizierten Matrix (B) feststellen, was wiederum auf ein duktileres Verhalten zurückzuführen ist.

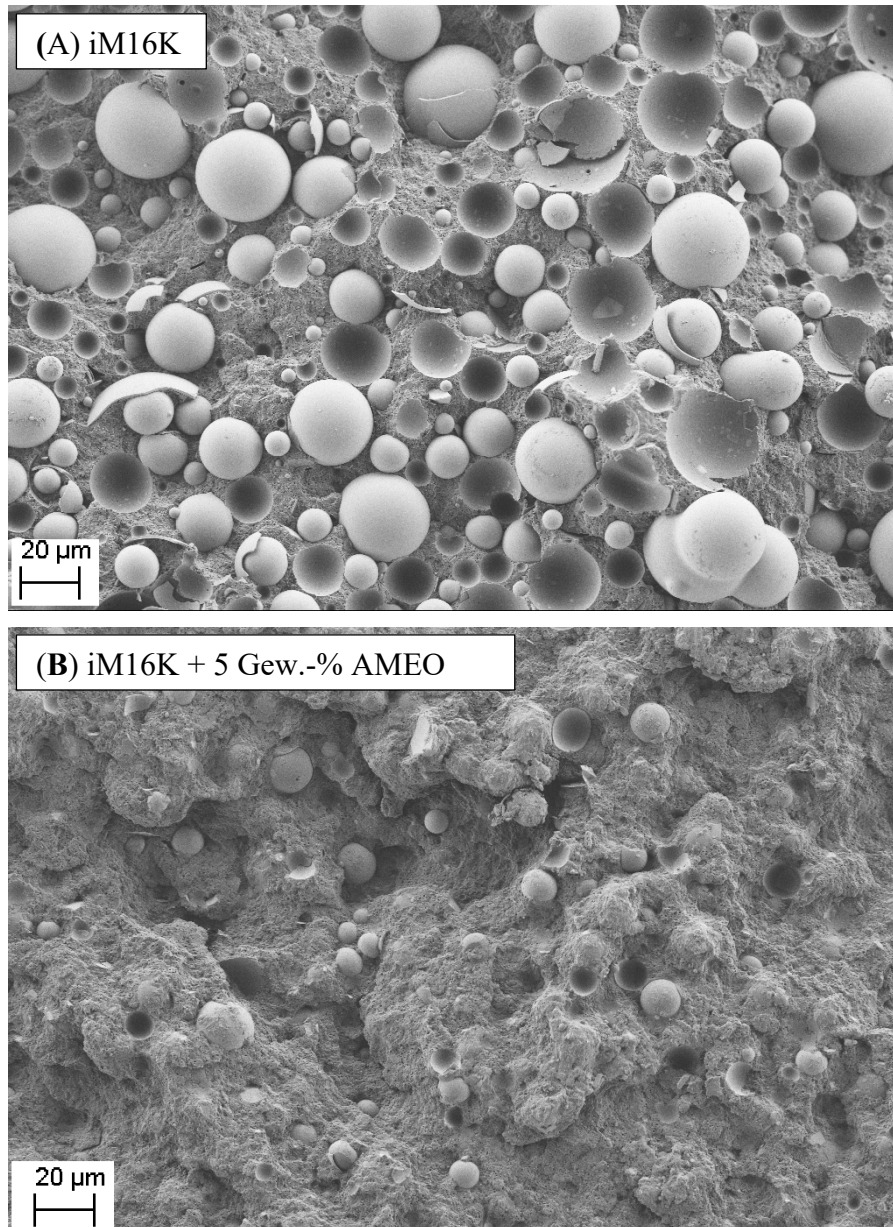


Abbildung 85 REM-Aufnahmen einer geprüften PP-MHGK-Matrix nach dem Kerbschlagversuch (40 Vol.-% MHGK: (A) iM16K; (B) iM16K + 5,0 Gew.-% AMEO).

In Abbildung 86, welche die Ergebnisse der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Silan-Gehalt präsentiert, zeigt sich, dass ein optimales Verhältnis der funktionellen Gruppen hierbei wieder entscheidend ist. Mit den höheren Silan-Gehalten (2,5 und 5,0 Gew.-%) konnte bei den höheren Volumenanteilen an MHGK die höchsten Werte erzielt werden. Bei niedrigeren Volumenanteil wiederum mit dem niedrigen Silan-Gehalt (1,0 Gew.-%).

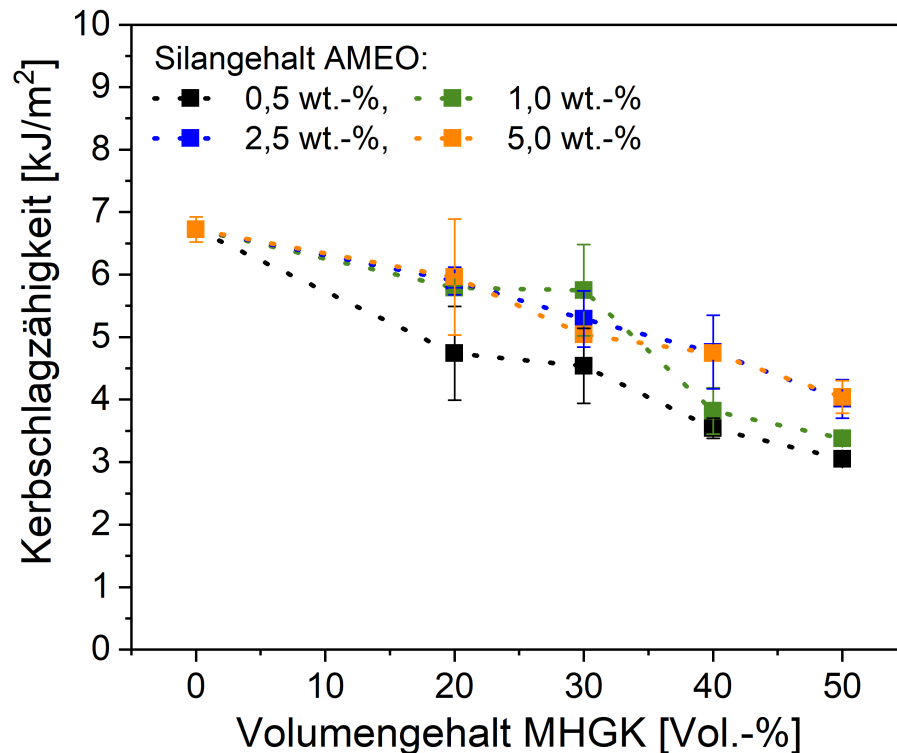


Abbildung 86 Ergebnisse der Kerbschlagprüfung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Silan-Gehalt (0,5; 1,0; 2,5; 5,0 Gew.-%)
(Linien dienen zur Verdeutlichung, Standardabweichungen sind teilweise kleiner als die dargestellten Messpunkte).

Zusammenfassend zeigt sich, dass durch eine angepasste Funktionalisierung der MHGK und durch den Einsatz eines Haftvermittlers für die PP-Matrix eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaft im Vergleich zur unmodifizierten PP-MHGK-Matrix erreicht werden kann. Bei einem Volumenanteil von 50 % wurde demnach eine Abnahme von 81 % für den MHGK-Typ iM16K und von lediglich 46 % für den MHGK-Typ iM16K + 5Gew.-% AMEO bestimmt. Somit konnte der Abfall durch eine geeignete Kompatibilisierung um ca. 43 % verringert werden.

6.4.5.4 Kriechfestigkeit

Neben der Kerbschlagzähigkeit ist auch das Kriechverhalten des Bauteils bzw. des polymeren Werkstoffes eine wichtige Kenngröße in der Praxis. Deshalb wurde ebenfalls ein Kriechversuch von einem PP-MHGK-Verbundwerkstoff durchgeführt. Wie bereits im Experimentellen Teil beschrieben, wurde beim Prüfen des Kriechverhaltens eine verkürzte Prüfzeit von 240 h gewählt. Die aufgebrachte Kraft ist 5 MPa bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min. Neben der verkürzten Zeit wurden auch nur drei verschiedene Prüfkörper d.h. die Referenz und zwei verschiedene Verbundwerkstoff untersucht. Deshalb dient dieser Versuch lediglich dafür, eine erste Einschätzung in das Kriechverhalten der Verbundwerkstoff zu erhalten und müsste, um genauere Aussagen zu erhalten, DIN-Norm-gerecht wiederholt werden. Neben der bereits erwähnten Referenz wurden zum einen ein PP-MHGK-Verbundwerkstoff mit 40 Vol.-% iM16K

und ein PP-MHGK-Compound mit 40 Vol.-% iM16K + 5 Gew.-% AMEO geprüft. Die Ergebnisse des Kurzzeit-Kriechversuchs sind in Abbildung 87 graphisch dargestellt.

Der PP-MHGK-Verbundwerkstoff mit 40 Vol.-% iM16K riss bereits nach 6,47 h und einer Dehnung von 1,7 %, weshalb diese Probe im Diagramm nur in der vergrößerten Darstellung aufgetragen wurde. Hier zeigt sich wieder die fehlende Anbindung der MHGK an die PP-Matrix. Im Gegensatz dazu, blieben die beiden anderen Proben bis zum Ende der Prüfung intakt. Bei der reinen Polypropylen-Probe lässt sich erkennen, dass die Dehnung nach 240 h 1,4 % beträgt, hingegen beim PP-MHGK-Compound mit 40 Vol.-% iM16K + 5 Gew.-% AMEO nur 0,74 %. Somit kann durch eine Funktionalisierung beider Komponenten der Kennwert der reinen PP-Matrix verbessert werden. In Tabelle 51 (siehe Anhang) sind die erhaltenen Daten zusätzlich tabellarisch aufgelistet.

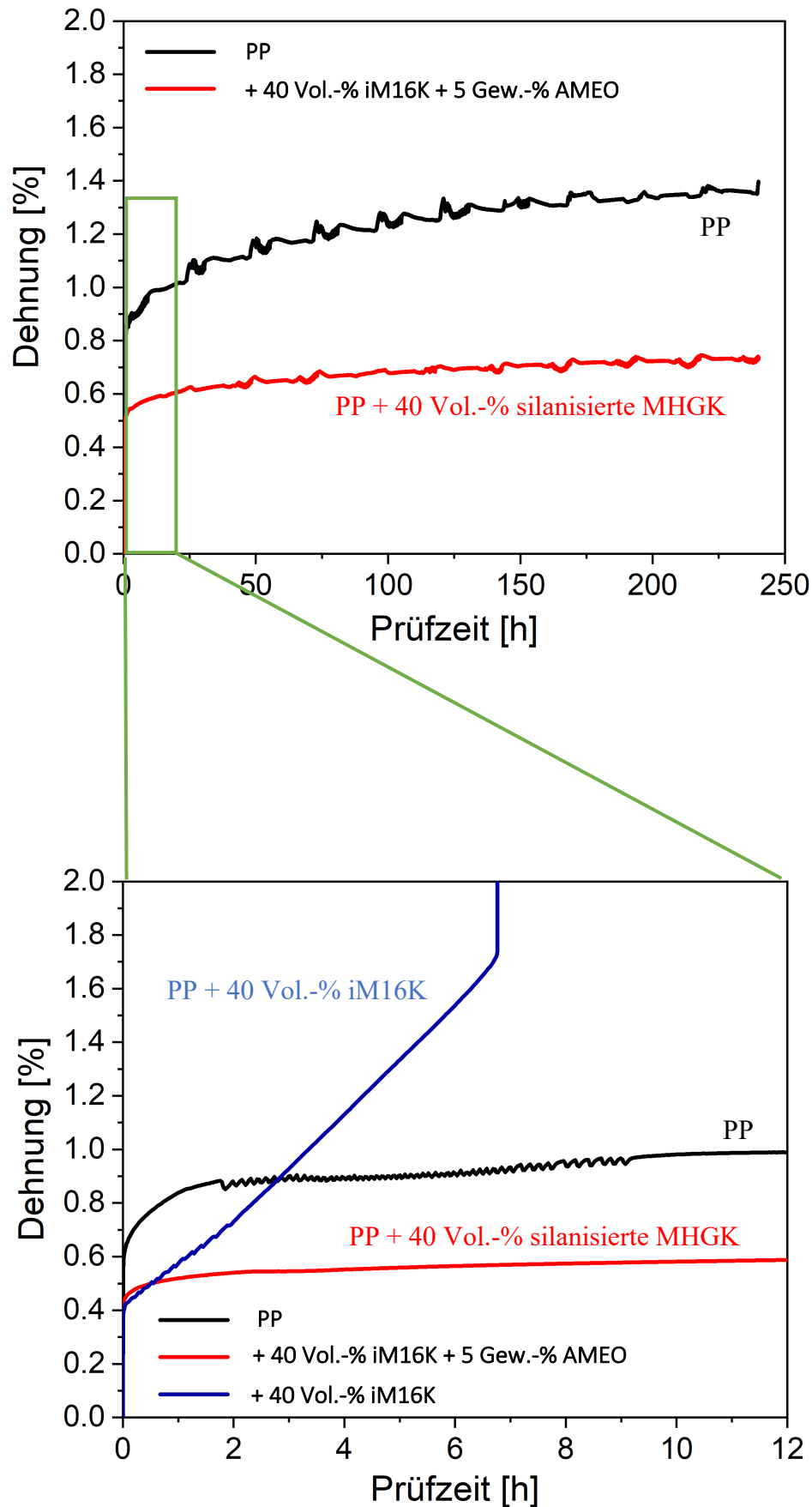
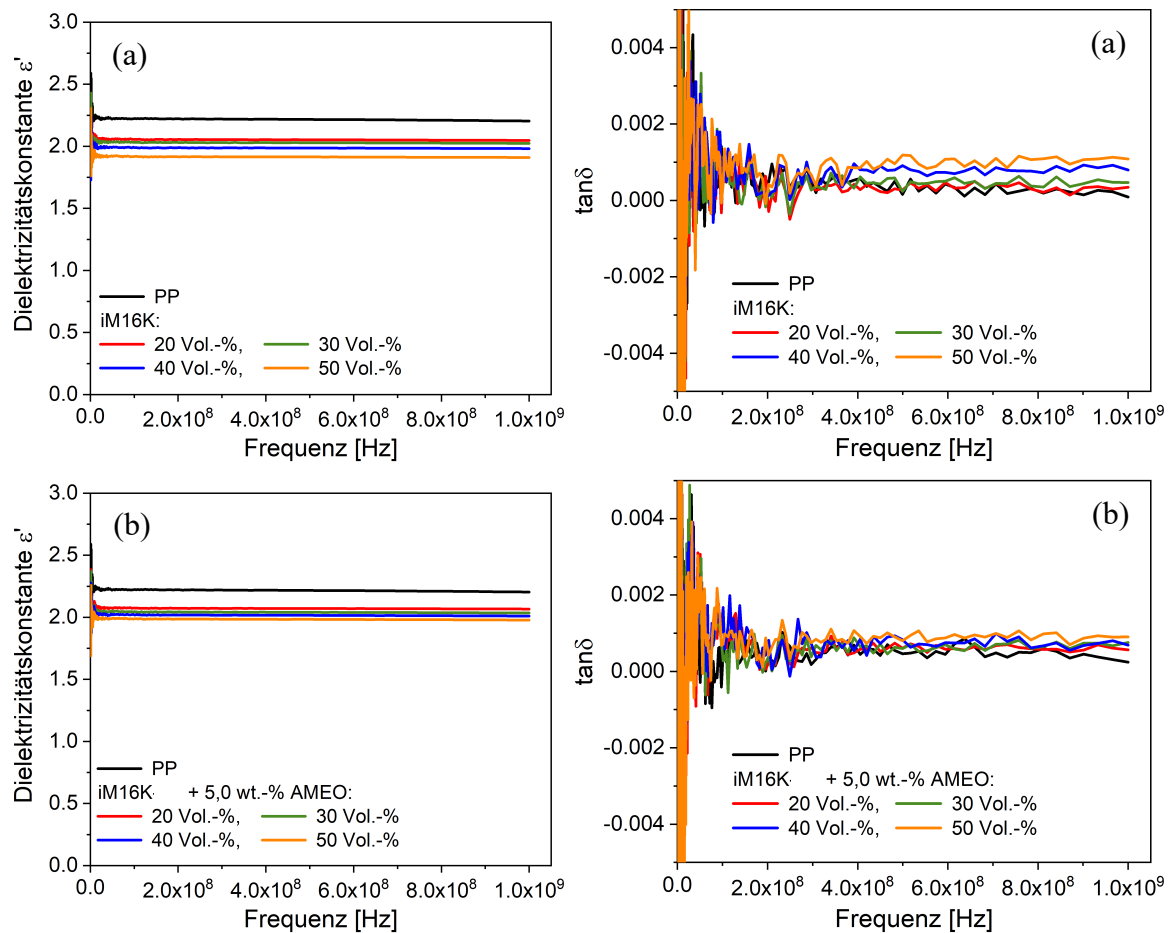


Abbildung 87 Kriechversuch des reinen Polypropylens (schwarz) und mit 40 vol.-% iM16K + 5 Gew.-% AMEO (rot) sowie 40 Vol.-% iM16K (blau).

6.4.6 Dielektrische Eigenschaften

Der Einfluss der MHGK auf die Dielektrizitätskonstante ϵ' konnte im Theorieteil bereits durch die Maxwell-Garnett-Gleichung beschrieben werden. Es zeigte sich, dass mit steigendem Füllstoffgehalt die Dielektrizitätskonstante linear abnimmt. Deshalb wurde von den PP-MHGK-Verbundwerkstoffe eine Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften vorgenommen. Die gemessenen Werte der Dielektrizitätskonstante ϵ' sowie des dielektrischen Verlustfaktors $\tan\delta$ der einzelnen Verbundwerkstoffe sind in Abbildung 88 und Abbildung 90 gegen die Frequenz aufgetragen. Zusätzlich wurden die Werte der Dielektrizitätskonstanten ϵ' bei 500 MHz ermittelt und mit den theoretisch bestimmten Werten verglichen (Abbildung 89 und Abbildung 91). Die Kennwerte sind tabellarisch (Tabelle 52 und Tabelle 53) dem Anhang zu entnehmen.



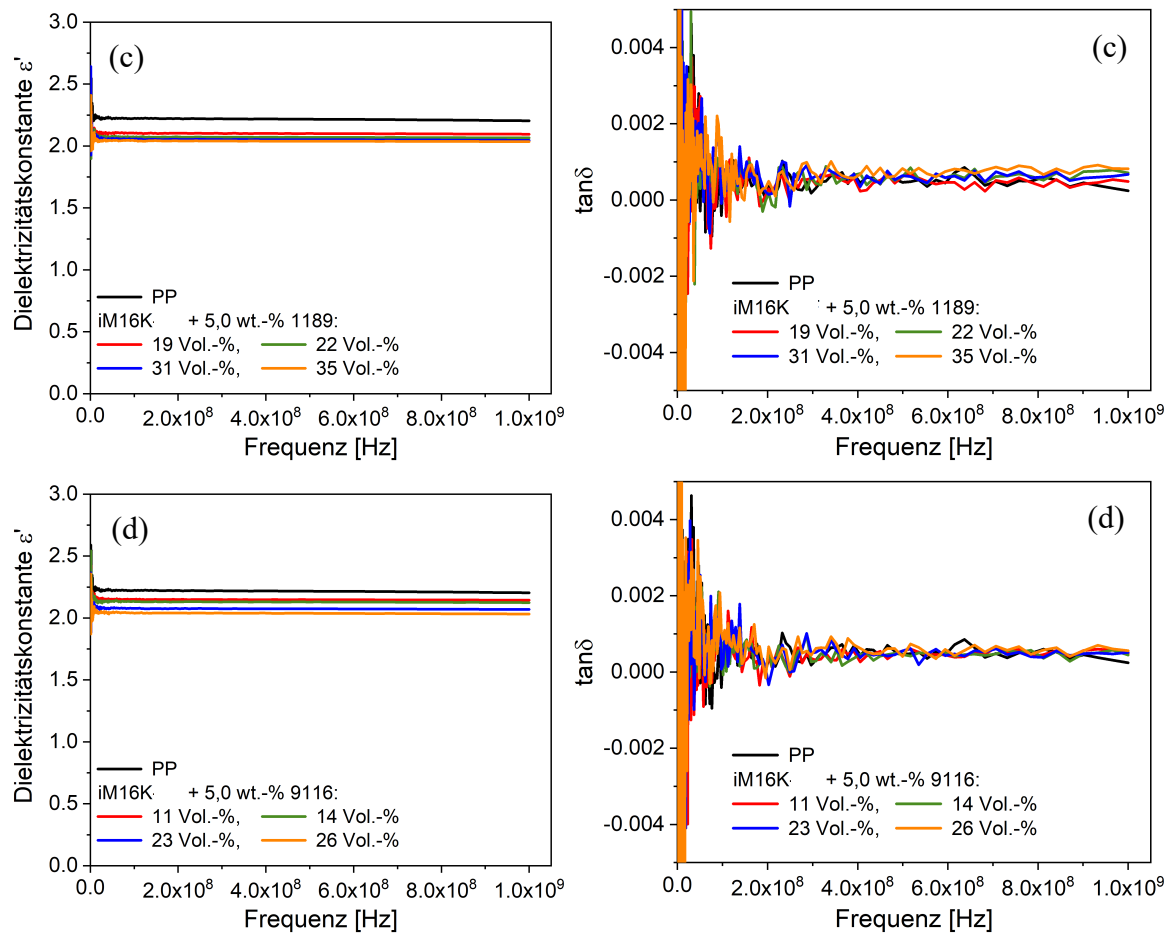


Abbildung 88 Ergebnisse der Messung zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante ϵ' und dem Verlustfaktor $\tan\delta$ der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Silanen ((a) iM16K, (b) AMEO, (c) 1189, (d) 9116)).

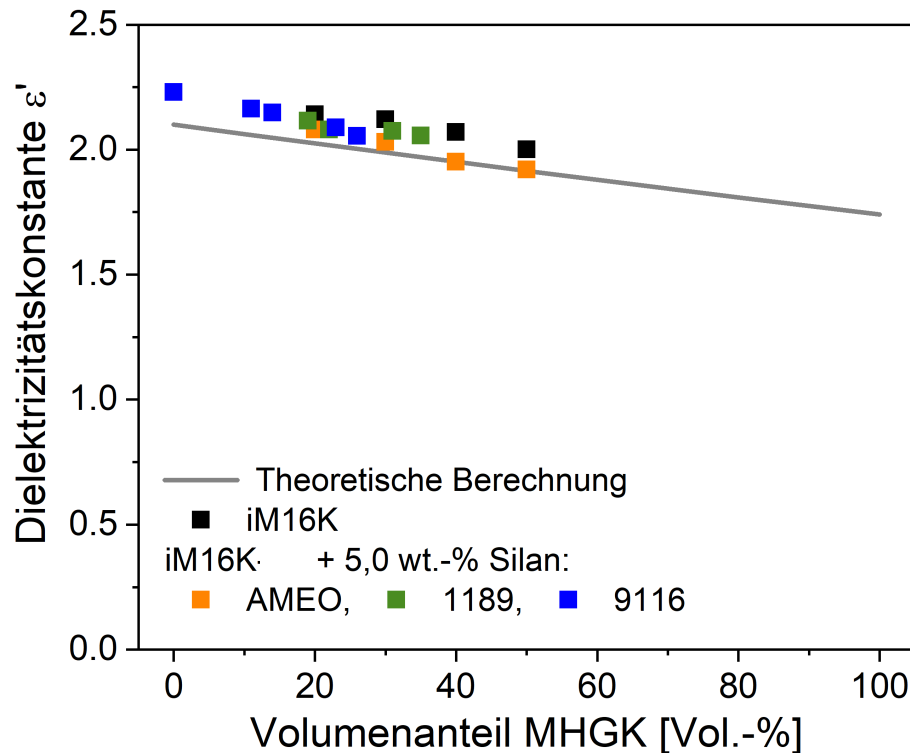
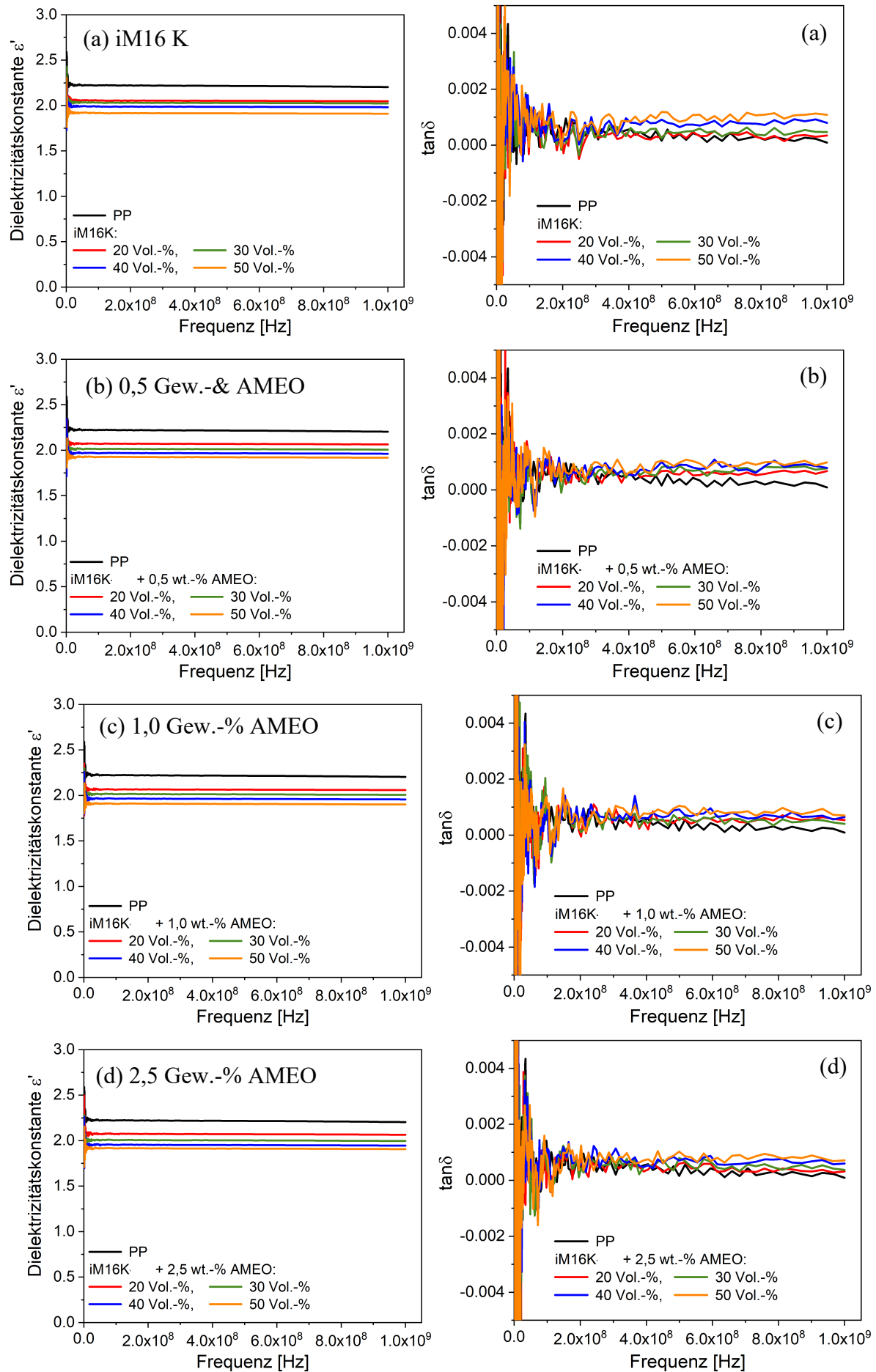


Abbildung 89 Theoretische und gemessene Dielektrizitätskonstante ϵ' der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Silanen aufgetragen gegen den Volumenanteil an MHGK bei einer Frequenz von 500 MHz.

Abbildung 88 zeigt zunächst die erhaltenen Werte der Dielektrizitätskonstanten und Verlustfaktoren über die Frequenz der PP-MHGK-Compound mit unterschiedlichen Silanen. Es lässt sich erkennen, dass die Dielektrizitätskonstante gemäß der Theorie, aufgrund des vorhandenen Vakuums im Kugellinneren mit steigendem Volumenanteil an MHGK abnimmt. Um dies zu verdeutlichen, wurde in Abbildung 89 die Werte bei 500 MHz ermittelt und mit den theoretisch berechneten Werten verglichen. Lediglich der funktionalisierte MHGK-Typ iM16K mit 5 Gew.-% AMEO befindet sich nahe der theoretisch erreichten Werte und zeigt somit geringere Werte als der unfunktionalisierte MHGK-Typ iM16K. Aus der Literatur geht hervor, dass nicht angebundene Füllstoffe die Dielektrizitätskonstante weiter herabsetzen können, da sich die zusätzlichen Poren wie ein Gemisch aus Luft ($\epsilon' = 1$) um das Material verhalten [166,167]. Da in diesem Fall, die unfunktionalisierten MHGK jedoch etwas höhere Werte als die funktionalisierten MHGK zeigen, muss somit davon ausgegangen werden, dass neben den MHGK auch die Silanisierung bzw. die Anbindung einen Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante hat. Um dies weiter zu untersuchen, wurden die PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Silan-Gehalt ebenfalls getestet. In Abbildung 90 sind die Ergebnisse für Dielektrizitätskonstante und Verlustfaktor dargestellt. In Abbildung 91 sind die Werte bei einer Frequenz von 500 MHz abgebildet.



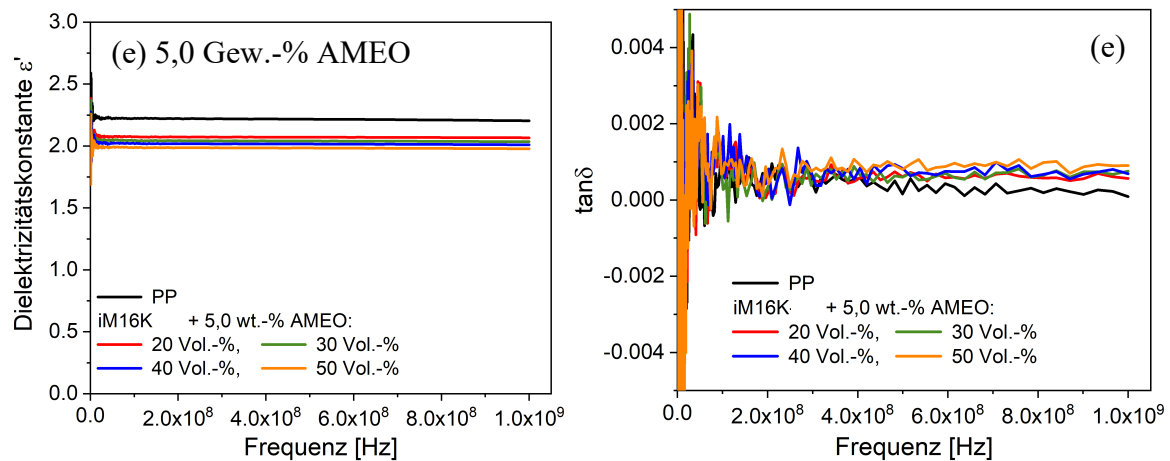


Abbildung 90 Ergebnisse der Messung zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante ϵ' und dem Verlustfaktor $\tan\delta$ der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Silan-Gehalt ((a) iM16K, (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 2,5; (e) 5,0 Gew.-% AMEO)

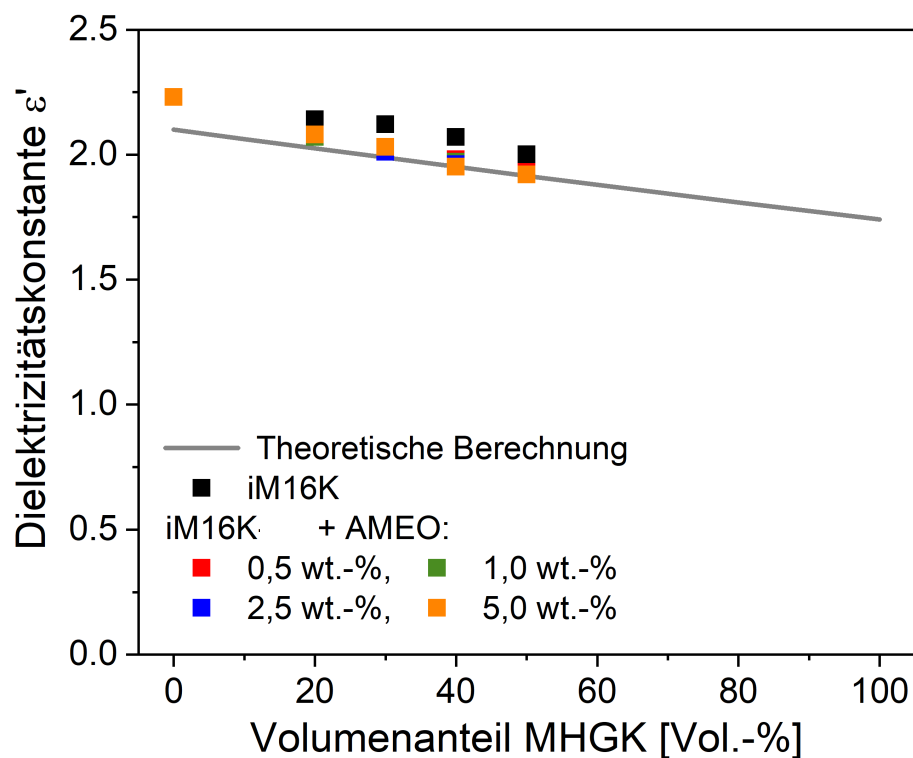


Abbildung 91 Theoretische und gemessene Dielektrizitätskonstante ϵ' der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem AMEO-Gehalt aufgetragen gegen den Volumenanteil an MHGK bei der Frequenz von 500 MHz.

Hieraus geht hervor, dass der Silan-Gehalt selbst keinen Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante aufweist, sondern lediglich die Anbindung an die Matrix der entscheidende Faktor sein muss. Durch die Anbindung ist die Pore aus Luft um die MHGK nicht mehr vorhanden. Somit könnte dies eine Erklärung sein, dass somit die Kohlenstoffketten des Polypropylen weniger Platz für Anregungsschwingungen haben.

Beim Verlustfaktor $\tan\delta$ lässt sich bei allen PP-MHGK-Verbundwerkstoffe eine Erhöhung hin zu höheren Füllstoffgehalten feststellen.

Zusammenfassend zeigt sich, dass durch die MHGK die Dielektrizitätskonstante mit steigendem Volumenanteil um ca. 17 % reduzieren lässt und dass dieser Effekt durch eine Silanisierung der MHGK und somit eine verbesserte Anbindung der MHGK an die PP-Matrix verstärkt werden kann. Dabei ist der Silan-Gehalt nicht entscheidend.

6.4.7 Brandverhalten

Um eine Einstufung in die Werkstoffklassifizierung im Hinblick auf das Brennverhalten der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe zu erhalten, wurden ein UL94V- und LOI-Test durchgeführt. Zwar werden bei halogenfreien Flammenschutzmittel meist Konzentrationen von bis zu 60 Gew.-% benötigt, was mit einer Verschlechterung der mechanischen Festigkeit einhergeht [168] dennoch stellte sich die Frage, ob durch die MHGK das Brandverhalten der PP-Matrix verbessert werden kann, da durch das Einbringen der MHGK zum einen ein anorganisches Material eingearbeitet wird und zum anderen 33 Gew.-% weniger Polymer vorhanden ist. Getestet wurde reines PP sowie zwei verschiedenen MHGK-PP-Verbundwerkstoffe (PP+50 Vol.-% silanierte iM16K +5 Gew.-% AMEO, PP+50 Vol.-% unsilanierte iM16K).

Es zeigte sich, dass trotz einem Volumenanteil von 50 % MHGK keine UL94V-Klassifizierung erreicht werden konnte (Tabelle 35). Allerdings unterscheiden sich die Proben in ihrem Abtropfverhalten. Mit MHGK als Füllstoff brennen die UL94-Proben zähflüssig ab, vergleichbar mit Kaugummi, wohingegen reines PP sehr dünnflüssig abbrennt.

Tabelle 35 Einstufung in die Werkstoffklassifizierung der gemessenen Proben im Hinblick auf das Brennverhalten.

Probenbezeichnung	Maße der Probekörper (Länge/Breite)	UL94V-Klassifizierung
PP	127 x 9,96 mm ²	keine
+ 50 Vol.-% silanierte iM16K	127 x 10,03 mm ²	keine
+ 50 Vol.-% unsilanierte iM16K	127 x 10,03 mm ²	keine

In Tabelle 36 sind die erhaltenen Werte für den LOI-Test zu entnehmen. Hier lässt sich erkennen, dass die LOI-Werte der Verbundwerkstoffe unter dem Wert von reinem PP liegt. Dies würde bedeuten, dass sich der LOI durch den Einsatz von MHGK sogar verschlechtert. Grund hierfür könnte sein, dass noch Reste des Treibmittels vorhanden sind, welches das schlechtere Brandverhalten verursacht. Da der exakte Messbereich des Gerätes jedoch zwischen 20 und 80 % O₂ liegt, die gemessenen Werte sich somit an der unteren Messgrenze befinden, ist wohl eher dies der Grund und deshalb kann davon auszugehen, dass sich der LOI durch den Einsatz der MHGK nicht verändert.

Tabelle 36 Erhaltene LOI-Werte für PP und die PP-MHGK-Verbundwerkstoffe.

Probenbezeichnung	Maße der Probekörper (Dicke/Breite)	LOI (in %O ₂)
PP	5,5 x 2,03 mm ²	20,3
50 Vol.-% silanisierte iM16K	6,0 x 1,95 mm ²	18,6
50 Vol.-% unsilanisierte iM16K	6,0 x 1,97 mm ²	18,7

Trotz des hohen Volumenanteils von 50 % (Gewichtsanteil ca. 30 Gew.-%) an MHGK lässt sich keine Verbesserung im Brennverhalten, verglichen mit reinem PP, feststellen. Allerdings kann Polymer durch den Einsatz der MHGK eingespart werden, was sich dennoch auf das Brennverhalten positiv auswirkt, in dem weniger Material vorhanden ist, das verbrannt werden kann.

7. Zusammenfassung

Kunststoffe sind aus unserem heutigen Alltag nicht mehr wegzudenken. Aufgrund ihrer im Vergleich zu Metallen und Keramiken deutlich geringeren Dichte, werden sie in vielen Bereichen, wie Verpackungsindustrie, Medizin oder im Automobilbereich eingesetzt. Auch im Bauwesen finden Kunststoffe immer mehr Einsatzmöglichkeiten. Dämmplatten aus expandiertem Polystyrol zum Beispiel. Diese werden für eine bessere Stabilität mit einem zusätzlichen Befestigungsdübel aus Polypropylen an der Hauswand befestigt. Dadurch, dass jedoch zwei verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften verwendet werden, kommt es auf Grund unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeiten (Dämmplatten: 0,032 – 0,04 W/mK. [2,9], PP 0,2 W/mK [10]) zu Wärmebrücken, die sich optisch anhand von Schimmel- und Algenbildung an der Hauswand zeigt. Motivation dieser Arbeit war es die Wärmeleitfähigkeiten der beiden Materialien durch den Einsatz eines Füllstoffes anzupassen, jedoch die mechanische Festigkeit des Dübels nicht zu beeinflussen.

Mikrohohlglaskugeln (MHGK) als sphärischer Füllstoff weisen, als einziger anorganischer Füllstoff eine geringere Dichte als Polypropylen (PP) auf. Mit der Dichterduzierung ist eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante verbunden. Problematisch dabei ist, dass die mechanische Festigkeit des Bauteils mit steigendem Anteil an MHGK aufgrund fehlender Anbindung zwischen beiden Komponenten abnimmt. Der Zielansatz war deshalb, durch eine geeignete Funktionalisierung beider Komponenten eine stabile Haftung zwischen Füllstoff und Matrix zu erzielen. Es sollten dabei MHGK-Gehalte bis zu 50 Vol.-% realisiert werden.

Zunächst musste ein passender MHGK-Typ gefunden werden, der eine ausreichende mechanische Festigkeit aufweist, um den auftretenden Scherkräften bei der Verarbeitung Stand zu halten. Hier zeigte sich, dass der MHGK-Typ iM16K am geeignetsten ist. Durch den Einsatz dieses MHGK-Typs als Füllstoff für eine PP-Matrix konnte, mit einem Füllstoffanteil von 50 Vol.-% eine Reduzierung der Dichte um 24 % und der Wärmeleitfähigkeit um 20 % erzielt werden. Auch die Dielektrizitätskonstante zeigte eine Reduktion um 17 %.

Da weder PP noch MHGK funktionelle Gruppen bereitstellen, entstehen lediglich Wasserstoff-Brücken-Bindungen zwischen den beiden Komponenten, weshalb die mechanischen Kennwerte der Ausgangsmatrix nicht erhalten werden können. Eine erste Modifikation war deshalb der Einsatz eines Haftvermittlers (HF), Maleinsäureanhydrid-gepfropftes-Polypropylen (PP-g-MAH), für die PP-Matrix. Durch diese Modifizierung können, chemisch stabilere Ester-Bindungen zwischen den beiden Komponenten gebildet werden. Grund ist dabei die Reaktion zwischen den Maleinsäureanhydrid-Gruppen des HF und den OH-Gruppen der Glasoberfläche. Durch diese Kompatibilisierung des unpolaren PP und der polaren MHGK-Oberfläche konnte der Abfall der mechanischen Kennwerte deutlich verringert werden.

Eine zusätzliche Modifikation war die Funktionalisierung der MHGK mittels Silane. Hierdurch kann eine weitere Kompatibilisierung zwischen dem Füllstoff und der Matrix erfolgen, da die funktionellen Gruppen der Silane mit der funktionellen Gruppe des Haftvermittlers zu Amid- oder Imid-Bindungen reagieren können. Da Amid- und Imid-Bindungen im Vergleich zu Ester-Bindung chemisch gesehen die stabileren Bindungen sind, konnte hier der Abfall der mechanischen Kennwerte noch weiter verringert werden und teilweise sogar auf die Anfangsfestigkeit der PP-Matrix angehoben werden.

Da bis dato noch keine weitere Möglichkeit vorhanden war, eine erfolgreiche Silanisierung neben dem verbesserten Rieselverhalten, nachzuweisen, galt es zunächst eine Charakterisierungsmethode zu finden, die den Nachweis der Struktur der Silane ermöglicht. Getestet wurde der Ninhydrin-Nachweis, die Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR), die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) sowie die Raman-Spektroskopie, wobei sich die Raman-Spektroskopie als erfolgversprechende Nachweismethode herauskristallisierte.

Des Weiteren galt es die Temperaturstabilität der Anbindung des Silans an die MHGK-Oberfläche zu ermitteln, da PP bei Temperaturen um 220 °C verarbeitet wird. Da bis zu einer Temperatur von 400 °C kein Massenverlust nachgewiesen werden konnte, gelten die funktionalisierten MHGK als stabil für die Verarbeitung. Zudem wurde die Dichte und die spezifische Oberfläche der funktionalisierten MHGK bestimmt, da diese entscheidend für den Einsatz als Füllstoff sind und durch die Silanisierung nicht negativ beeinflusst werden durften. Entscheidend war dabei die Wahl des Silans. Bei den getesteten Silanen N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (1189) und Hexadecyl-trimethoxysilan (9116) zeigten sich vor allem bezüglich der spezifischen Oberfläche eine deutliche Erhöhung, weshalb das Einbringen der MHGK in die PP-Matrix durch Compoundierung problematisch verlief und der gewünschte Füllstoffgehalt nicht realisiert werden konnte. Beim Amino-Silan AMEO (3-Aminopropyltriethoxysilan) hingegen konnte keine Veränderung der Kennwerte festgestellt werden, was den Einsatz als Füllstoff für die PP-Matrix voraussetzte. Durch die Kombination aus organischem und anorganischem Material lassen sich zudem beide Komponenten, trotz Funktionalisierung, durch Verbrennung des organischen Materials vollständig voneinander trennen, was für das Recycling positive Auswirkungen aufweist.

Durch den Einsatz des Haftvermittlers PP-g-MAH in Kombination mit dem am best geeigneten Silan AMEO konnten je nach Verhältnis der funktionellen Gruppen des HF und des Silans zueinander die mechanischen Kennwerte Zugfestigkeit, Biegefestigkeit und Kriechfestigkeit der PP-Matrix trotz einem Füllstoffgehalt von 50 Vol.-% an MHGK erhalten bzw. sogar teilweise verbessert werden. Im Vergleich zur unmodifizierten Matrix, konnte ebenfalls die Kerbschlagzähigkeit verbessert werden.

Zusammenfassend gehen aus dieser Arbeit folgende Erkenntnisse hervor:
 Durch den Einsatz von MHGK als Füllstoff für eine PP-Matrix kann eine Reduzierung der Dichte (-24 %), der Wärmeleitfähigkeit (-20 %) und der Dielektrizitätskonstante (-17 %) erzielt werden. Trotz des Einsatzes eines Füllstoffgehalts von 50 Vol.-% (33 Gew.-%) können die mechanischen Kennwerte, mittels einer angepassten Modifizierung von Matrix (Einsatz Haftvermittler) und Füllstoff (Silanisierung) und ohne zusätzlichem Verstärkungsmaterial, der Grundmatrix erhalten bleiben. In Abbildung 92 sind die erhaltenen Ergebnisse nochmals graphisch dargestellt.

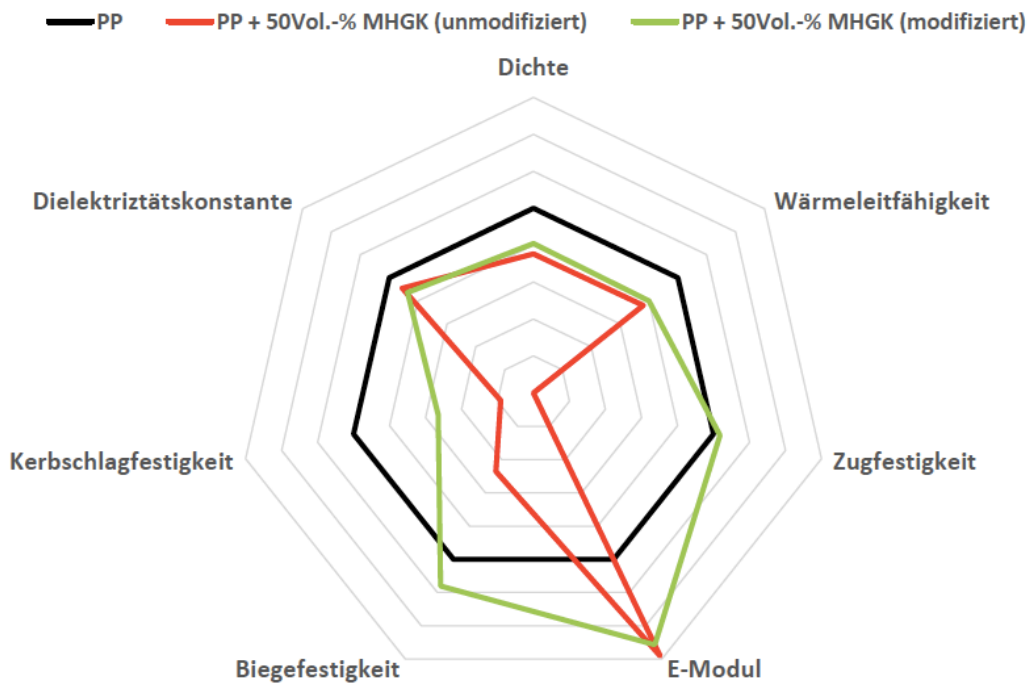


Abbildung 92 Vergleich der Kenngrößen der unterschiedlichen Verbundwerkstoffe im Vergleich zur reinen PP-Matrix.

8. Summary

Plastics have become an integral part of our everyday life. Due to their much lower density compared to metals and ceramics, they are used in many areas, such as the packaging industry, medicine or the automotive sector. Plastics are also becoming increasingly popular in the construction industry. Insulating boards made of expanded polystyrene, for example. These are fastened to the house wall with an additional anchor made of polypropylene for better stability. However, because two different materials with different properties are used, different thermal conductivities (insulation boards: 0.032 - 0.04 W/mK. [2,9] , PP 0.2 W/mK [10]) result in thermal bridges, which can be seen visually in the formation of mould and algae on the house wall. The motivation for this work was to adjust the thermal conductivity of both materials by using a filler, but not to influence the mechanical strength of the anchor.

Hollow glass microspheres (MHGK) as a spherical filler are the only inorganic filler with a lower density than polypropylene (PP). Density reduction is associated with a reduction in thermal conductivity and dielectric constant. The problem here is that the mechanical strength of the component decreases with increasing MHGK content due to a lack of bonding between the two components. The aim was therefore to achieve stable adhesion between filler and matrix by suitable functionalization of both components. MHGK contents of up to 50 % by volume were to be realized.

First of all, a suitable MHGK grade had to be found that had sufficient mechanical strength to withstand the shear forces occurring during processing. It was found that the MHGK type iM16K was the most suitable. By using this MHGK grade as a filler for a PP matrix, a reduction in density by 24 % and in thermal conductivity by 20 % could be achieved with a filler content of 50 % by volume. The dielectric constant also showed a reduction of 17 %.

Since neither PP nor MHGK provide functional groups, only hydrogen bridge bonds are formed between the two components, by which the mechanical properties cannot be maintained. A first modification was therefore the use of an adhesion promoter, maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MAH), for the PP matrix. The OH groups on the surface of the MHGK allowed additional, chemically more stable ester bonds to be formed. This did not prevent the mechanical properties from decreasing, but it did significantly reduce them.

An additional modification was the functionalization of MHGK by means of silanes. This allows further compatibility between the filler and the matrix, since the functional groups of the silanes can react with the functional group of the adhesion promoter to form amide or imide bonds. Since amide and imide bonds are on the chemical point of view the more stable bonds compared to ester bonds, the decrease in mechanical properties could be reduced even further and in some cases even increased to the initial strength of the PP matrix.

Since there was no other way to prove successful silanization apart from the improved flow behavior, a characterization method had to be found that would allow the silanes to be detected. Ninhydrin detection, nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy were tested, with Raman spectroscopy proving to be the most promising detection method.

Furthermore, the temperature stability of the silane's binding to the MHGK surface had to be determined, since PP is processed at temperatures around 220 °C. Since no loss of mass could be detected up to a temperature of 400 °C, the functionalized MHGK are considered stable for processing. In addition, the density and the specific surface area of the functionalized MHCs were determined, since these are decisive for use as fillers and must not be negatively influenced by silanization. The choice of silane was decisive. The silanes tested, N-(n-butyl)-3-amino-propyl-trimethoxysilane (1189) and hexadecyl-trimethoxysilane (9116), showed a marked increase, especially with respect to the specific surface area, which is why the introduction of the MHC into the PP matrix was problematic and the desired filler content could not be achieved. With the amino silane AMEO (3-aminopropyltriethoxysilane), on the other hand, no change in the characteristic values could be determined, which meant that it had to be used as a filler for the PP matrix. Moreover, the combination of organic and inorganic material allows both components to be completely separated from each other by burning the organic material, despite functionalization, which has positive effects on recycling.

By using the adhesion promoter PP-g-MAH in combination with the most suitable silane AMEO, it was possible, depending on the ratio of the functional groups of the HF and the silane to each other, to maintain or even partially improve the mechanical characteristics of tensile strength, flexural strength and creep resistance of the PP matrix despite a filler content of 50 % by volume of MHGK. Compared to the unmodified matrix, the notched impact strength was also improved.

In summary, this work shows that, despite the use of a spherical filler with a filler content of 50 % by volume (33 % by weight), it is possible to maintain the mechanical properties by modifying the matrix and filler and without additional reinforcing material. In addition, a reduction in density (-24 %), thermal conductivity (-20 %) and dielectric constant (-17 %) of the PP matrix was achieved. In Abbildung 93 the results are shown graphically.

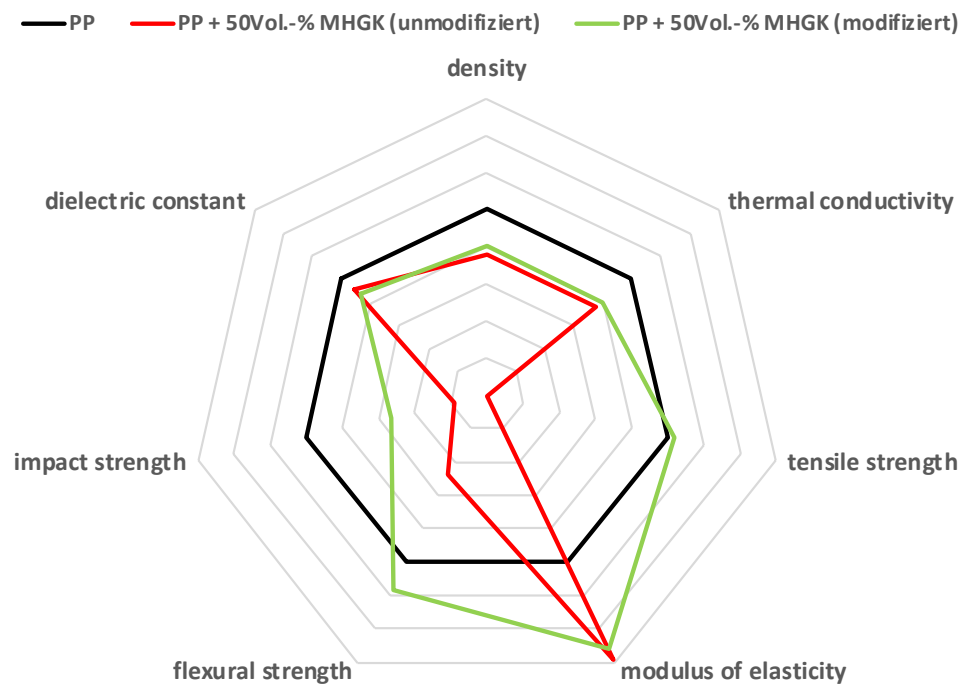


Abbildung 93 Comparison of the characteristics of the different composite materials compared to the pure PP matrix.

9. Anhang

9.1 Vorversuche

Vorversuch mit Einsatz des Haftvermittlers

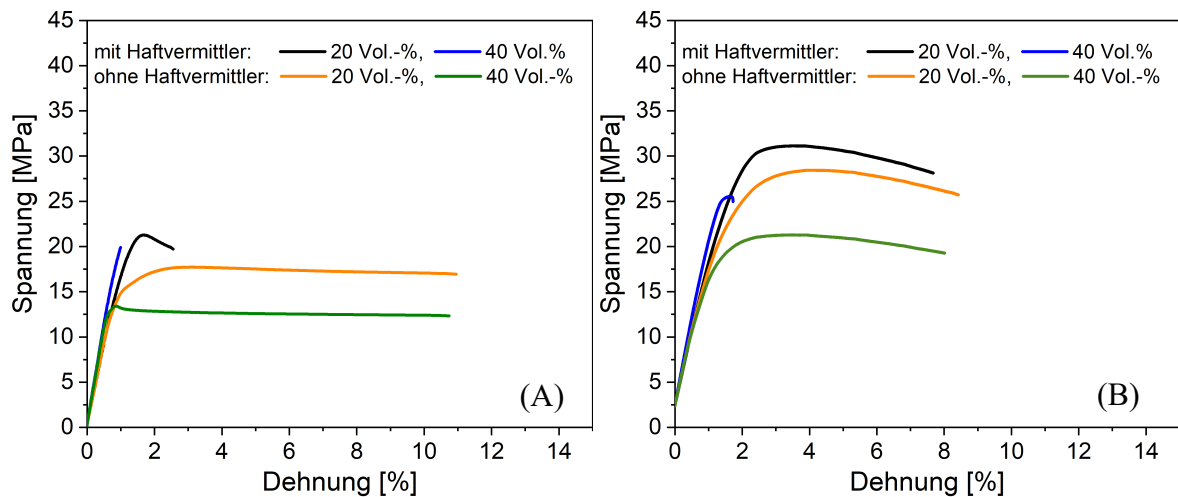


Abbildung 94 Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Zugprüfung (A) und der Biegeprüfung (B) der Vorversuche mit Einsatz des Haftvermittlers (Haftvermittlergehalt 5 Gew.-%).

Vorauswahl des Silan-Gehaltes

Tabelle 37 Erhaltene Werte der E-Moduln der Zugfestigkeitsprüfung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit verschiedenen Silan-Gehalten (0,5; 1,0; 2,5; 5,0).

Silangehalt [Gew.-%]	0,5		1,0		2,5		5,0	
Volumengehalt MHGK [Vol.-%]	E_t [MPa]	s	E_t [MPa]	s	E_t [MPa]	s	E_t [MPa]	s
20	1750	123	1750	16	1770	8	1700	13
30	1940	102	1930	37	1940	16	1830	65
40	2230	144	2180	30	2140	29	2070	24
50	2460	174	2380	2	2400	20	2270	3

Tabelle 38 Ermittelte Werte der Bruchdehnung (Zugversuch) der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silan-Gehalten (0,5; 1,0; 2,5; 5,0).

Silangehalt [Gew.-%]	0,5		1,0		2,5		5,0	
Volumengehalt MHGK [Vol.-%]	ε_B [%]	s	ε_B [%]	s	ε_B [%]	s	ε_B [%]	s
20	12,0	2,5	25,1	1,1	29,2	2,3	19,4	2,5
30	11,7	2,9	23,2	2,6	28,2	2,8	17,6	2,5
40	13,1	1,1	21,2	2,1	24,3	2,6	14,7	0,5
50	8,4	1,3	13,8	2,1	15,7	1,7	11,4	2,2

Tabelle 39 Erhaltene Werte der E-Moduln der Biegefestigkeitsprüfung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit verschiedenen Silan-Gehalten (0,5; 1,0; 2,5; 5,0).

Silangehalt [Gew.-%]	0,5		1,0		2,5		5,0	
Volumengehalt MHGK [Vol.-%]	E_t [MPa]	s	E_t [MPa]	s	E_t [MPa]	s	E_t [MPa]	s
20	1507	10	1495	29	1426	4	1468	10
30	1661	4	1620	90	1492	23	1567	8
40	1868	19	1815	12	1789	15	1812	18
50	2099	36	2036	8	2057	38	1985	12

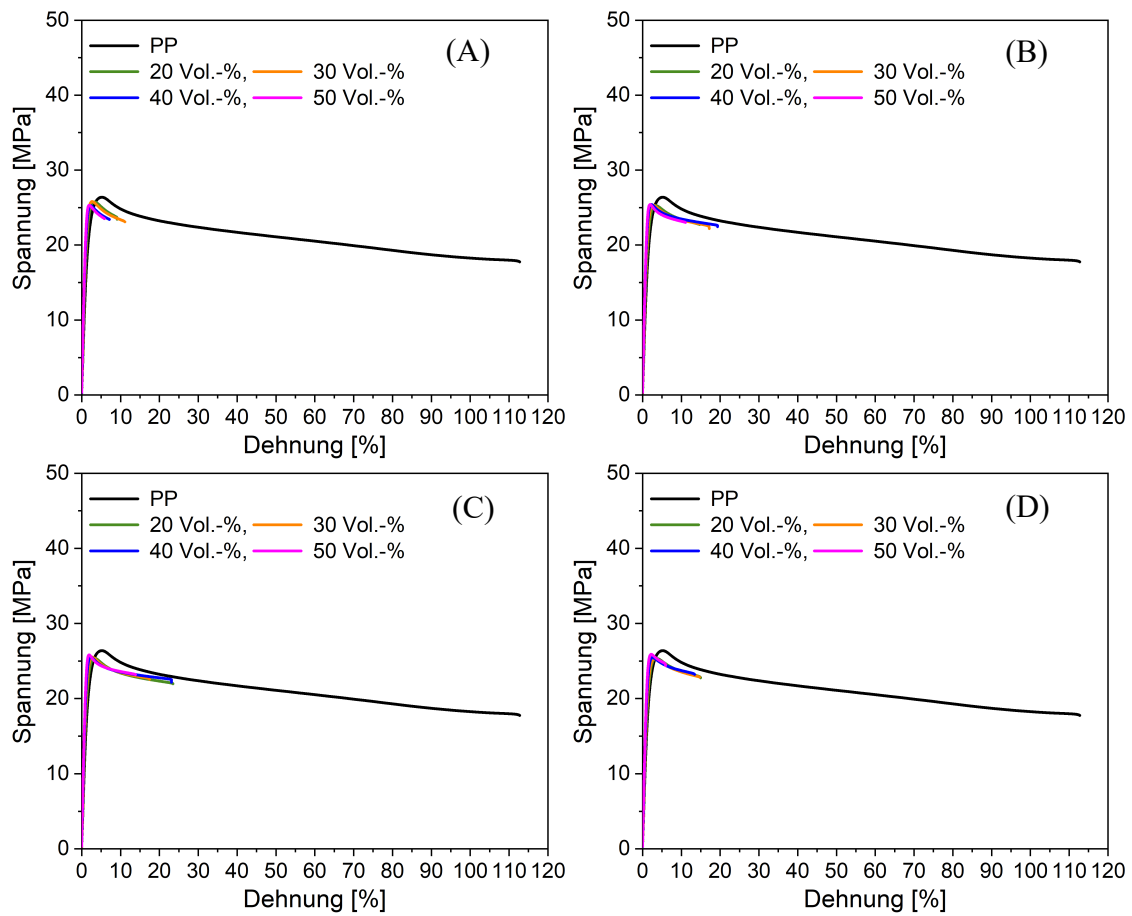
Zugprüfung:

Abbildung 95 Spannung-Dehnungs-Diagramme der Zugprüfung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit verschiedenen Silan-Gehalten (AMEO) (A: 0,5; B: 1,0; C: 2,5; D: 5,0) bei einem Haftvermittlergehalt von 5 Gew.-% bei Raumtemperatur.

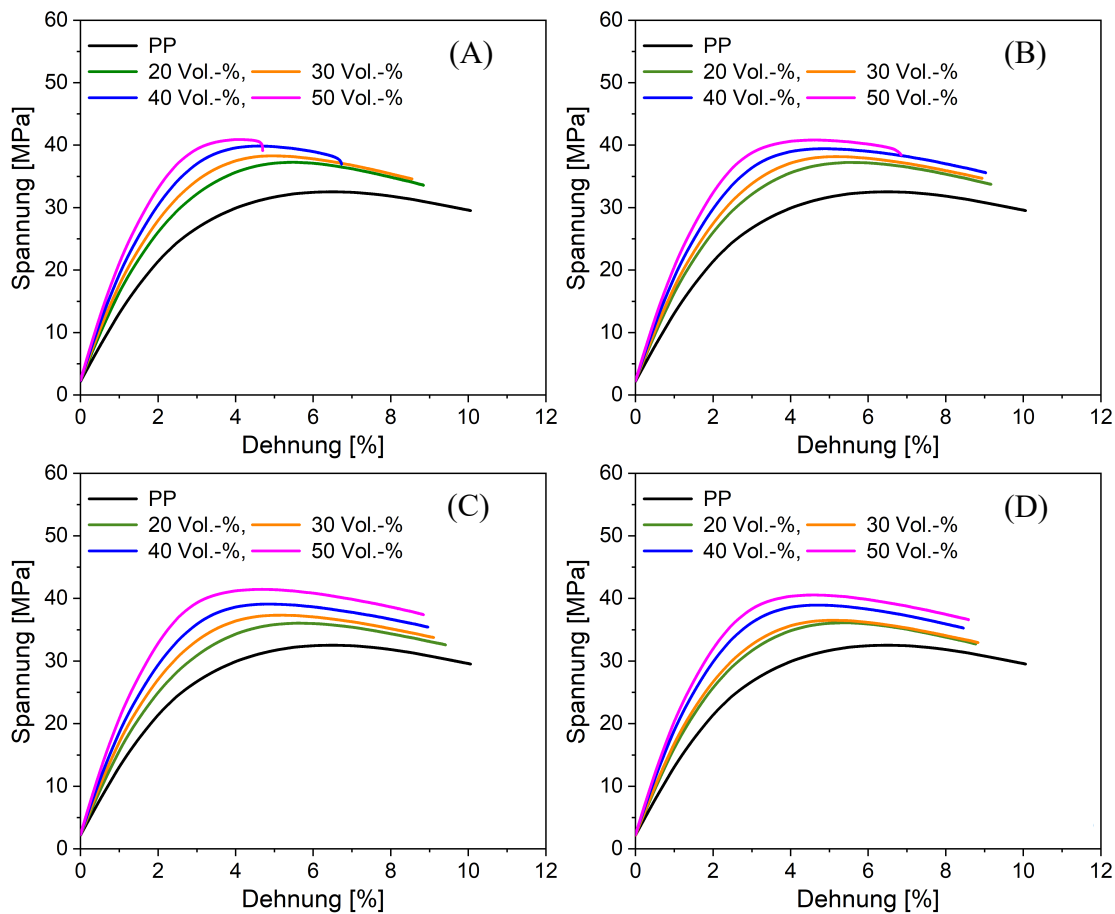
Biegeprüfung:

Abbildung 96 Spannung-Dehnungs-Diagramme der Biegeprüfung der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit verschiedenen Silan-Gehalten (AMEO) (A: 0,5; B: 1,0; C: 2,5; D: 5,0) bei einem Haftvermittlergehalt von 5 Gew.-%.

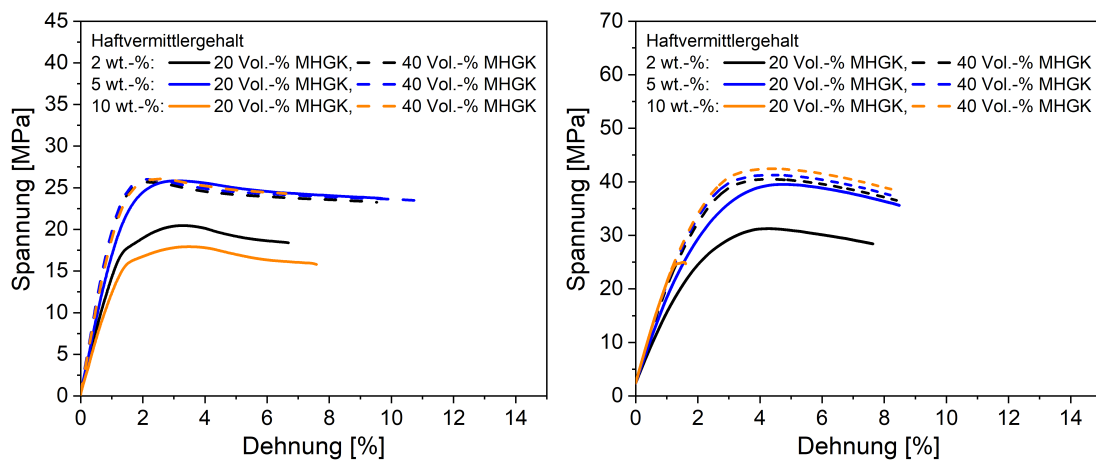
Vorauswahl des Haftvermittler-Gehaltes

Abbildung 97 Spannung-Dehnungs-Diagramme der Zugprüfung (A) und Biegeprüfung (B) der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit verschiedenen Haftvermittler-Gehalten (2, 5 und 10 Gew.-%).

9.2 Charakterisierung der Verbundwerkstoffe

DSC:**Tabelle 40** Erhaltene DSC-Daten der einzelnen Verbundwerkstoffe.

Compound*	Schmelztemperatur $T_m(1)$ [°C]	Area ($T_m(1)$) [J/g]	Rekristallisationstemperatur $T_c(1)$ [°C]	Area ($T_c(1)$) [J/g]	Schmelztemperatur $T_m(2)$ [°C]	Area ($T_m(1)$) [J/g]
PP	168,75	81,16	130,85	90,07	166,87	90,86
PP-g-MAH	167,90	84,53	130,82	91,41	166,34	91,77
1	167,29	76,98	130,78	80,82	166,75	83,57
2	168,29	73,15	130,91	76,16	166,61	78,31
3	167,82	66,22	130,64	70,51	166,48	71,42
4	167,40	52,91	130,32	59,35	166,73	61,09
10	168,95	76,62	130,64	78,54	166,26	81,67
11	167,97	73,27	130,61	81,70	166,27	80,40
12	168,50	57,46	129,63	62,11	167,47	65,51
13	167,35	60,83	130,28	68,52	166,51	68,74
14	167,26	76,10	131,33	84,25	166,19	84,75
15	168,10	78,30	131,38	85,26	166,18	86,20
16	167,42	74,12	131,11	80,69	166,05	82,24
17	167,95	69,46	131,05	75,78	166,07	76,74
18	167,78	74,07	130,60	77,84	166,44	81,69
19	168,00	68,30	130,64	73,02	166,30	75,00

20	168,00	62,90	130,32	67,74	166,70	68,76
21	166,57	58,13	130,03	60,65	167,08	63,39
22	167,80	75,83	130,63	80,00	166,43	81,67
23	166,82	69,01	130,76	70,05	166,46	74,15
24	167,51	67,34	130,03	72,25	166,51	72,27
25	167,23	56,86	129,94	61,01	166,57	62,58
26	166,63	75,28	130,81	82,78	166,26	80,66
27	166,98	70,14	130,75	74,57	166,28	75,44
28	166,68	63,49	130,61	62,49	166,51	68,13
29	166,39	55,48	129,93	60,33	166,57	61,80
30	167,29	73,95	130,87	79,77	166,23	81,40
31	166,99	71,89	130,68	77,29	166,29	77,24
32	167,74	59,03	130,09	61,62	166,92	64,89
33	167,05	59,11	129,88	60,40	167,07	61,36

*Compound-Erklärung kann Tabelle 31 entnommen werden.

TG:

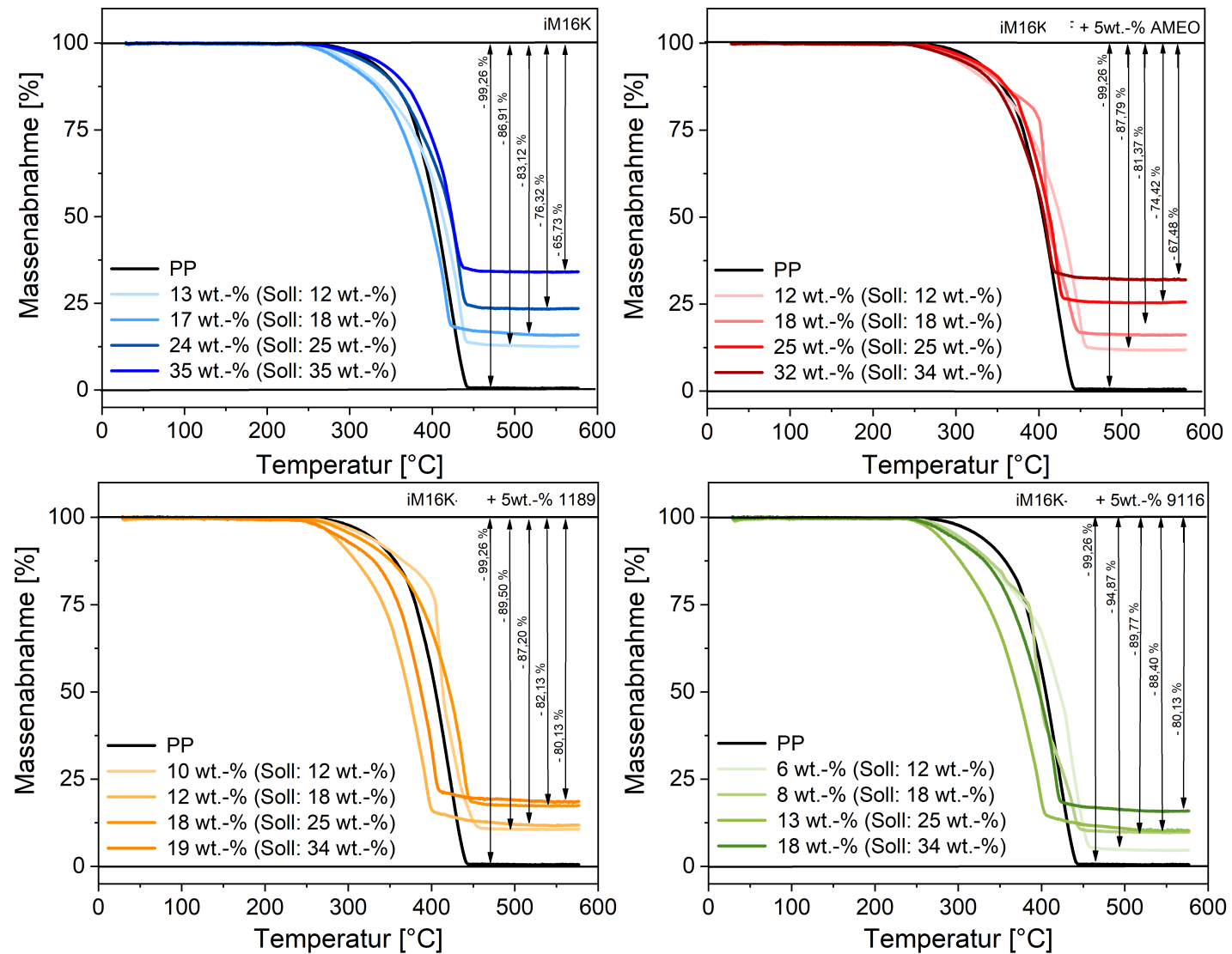


Abbildung 98 TG-Messungen der einzelnen Verbundwerkstoffe zur Bestimmung des Ist-Gehaltes an MHGK in der PP-Matrix.

Mechanische Charakterisierung

Zugfestigkeit

Tabelle 41 Erhaltene Werte der Zugfestigkeit [MPa] für die PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silanen.

PP+iM16K					+iM16K+5Gew.-% AMEO			
Volumengehalt [Vol.-%]	22	29	39	51	21	31	40	49
-30 °C	26,3 ± 1,75	20,9 ± 0,03	17,2 ± 2,23	13,2 ± 1,12	38,9 ± 0,85	43,3 ± 0,99	45,3 ± 0,4	45,1 ± 0,78
25 °C	17,7 ± 1,23	14,8 ± 0,597	-	-	25,4 ± 0,07	25,2 ± 0,19	25,2 ± 0,07	25,9 ± 0,06
80 °C	7,76 ± 0,2	7,13 ± 0,19	6,17 ± 0,25	5,75 ± 0,65	11,8 ± 0,33	12,8 ± 0,04	13,2 ± 0,15	13,1 ± 0,009

+iM16K+5Gew.-% 1189					+iM16K+5Gew.-% 9116			
Volumengehalt [Vol.-%]	19	22	31	25	11	14	23	26
-30 °C	41,3 ± 0,30	41,0 ± 0,12	40,5 ± 0,54	40,7 ± 0,10	-	-	-	-*
25 °C	25,2 ± 0,49	25,3 ± 0,87	25,0 ± 0,08	25,3 ± 0,28	19,6 ± 0,19	18,1 ± 0,23	15,1 ± 0,19	13,0 ± 0,21
80 °C	12,0 ± 0,01	12,4 ± 0,04	12,6 ± 0,05	12,9 ± 0,15	-	-	-	-*

*Nicht messbar

Tabelle 42 Erhaltene E-Moduln [MPa] der Zugfestigkeitsprüfung für die PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silanen.

PP+iM16K					+iM16K+5,0 Gew.-% AMEO			
Volumengehalt [Vol.-%]	22	29	39	51	21	31	40	49
-30 °C	3210 ± 26	32,70 ± 23,8	3350 ± 19,6	3890 ± 47,5	3160 ± 104	3630 ± 26,5	3550 ± 105	3710 ± 55,6
25 °C	1740 ± 22,4	1910 ± 14,6	2120 ± 10,9	2370 ± 90	1700 ± 12,9	1830 ± 65,2	2017 ± 23,6	2270 ± 2,89
80 °C	445 ± 4,65	487 ± 7,64	540 ± 8,73	634 ± 35,7	521 ± 14,0	666 ± 23,0	779 ± 14,8	908 ± 3,81

+iM16K+5,0 Gew.-% 1189					+iM16K+5,0 Gew.-% 9116			
Volumengehalt [Vol.-%]	19	22	31	25	11	14	23	26
-30 °C	3300 ± 29,9	3216 ± 62	3240 ± 45,7	3440 ± 29,6	-	-	-	-*
25 °C	1650 ± 20,3	1710 ± 12	1860 ± 27,6	1960 ± 22	1480 ± 36,3	1530 ± 24	1660 ± 37,8	1790 ± 38,5
80 °C	517 ± 9,03	554 ± 27,0	663 ± 24,0	723 ± 18,5	-	-	-	-*

*Nicht messbar

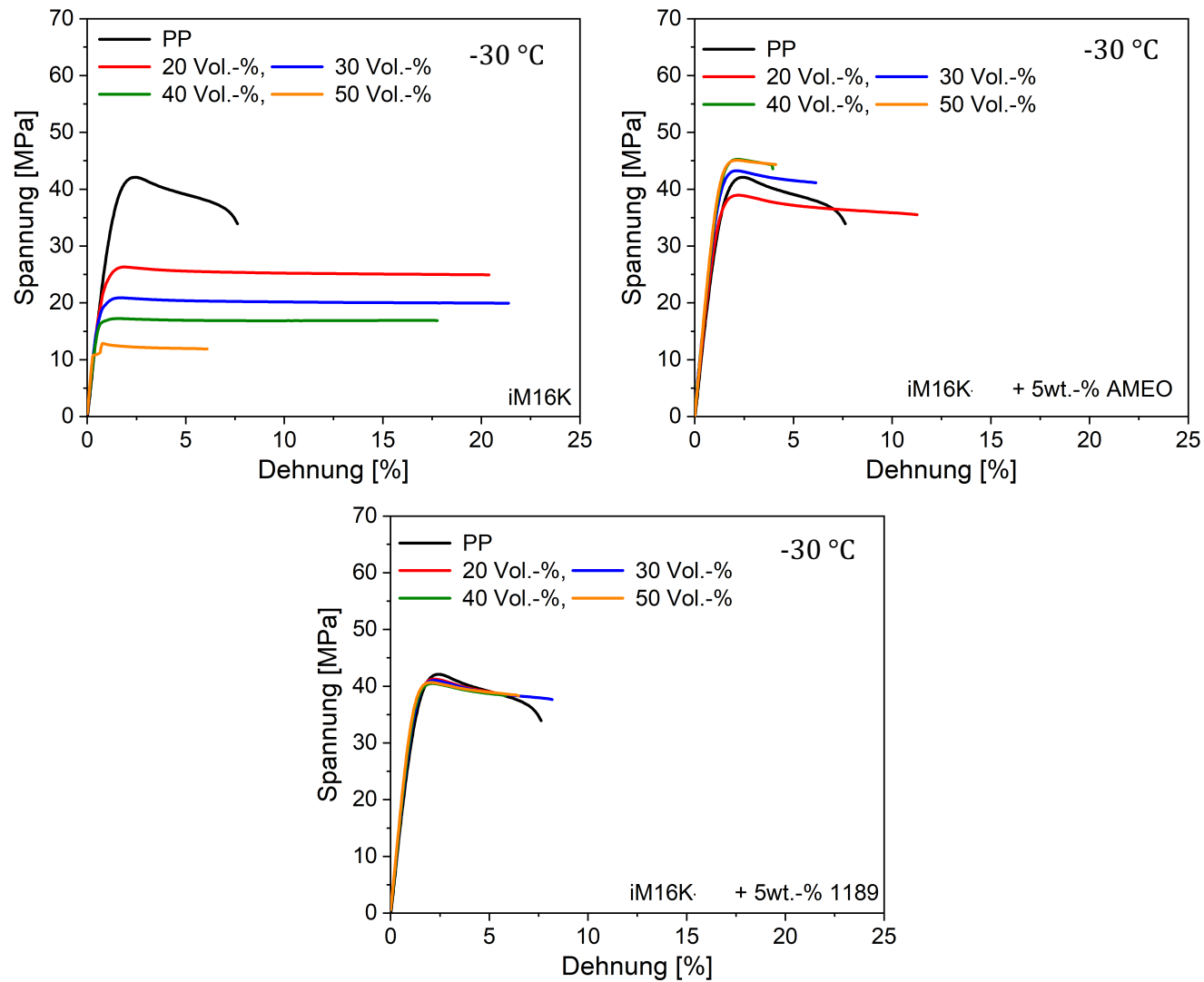


Abbildung 99 Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Zugversuches der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silanen bei einer Messtemperatur von -30 °C.

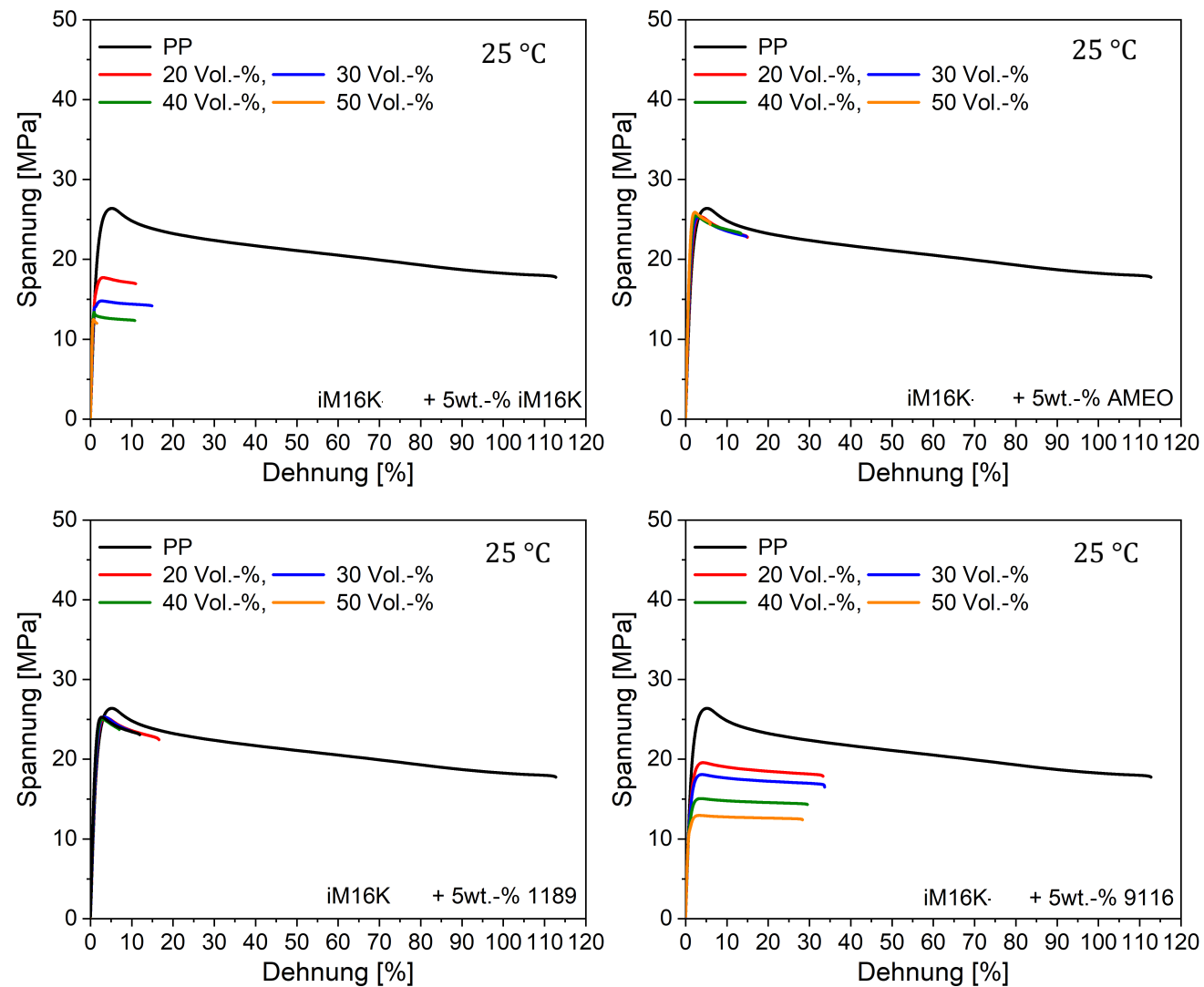


Abbildung 100 Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Zugversuches der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silanen bei einer Messtemperatur von 25 °C.

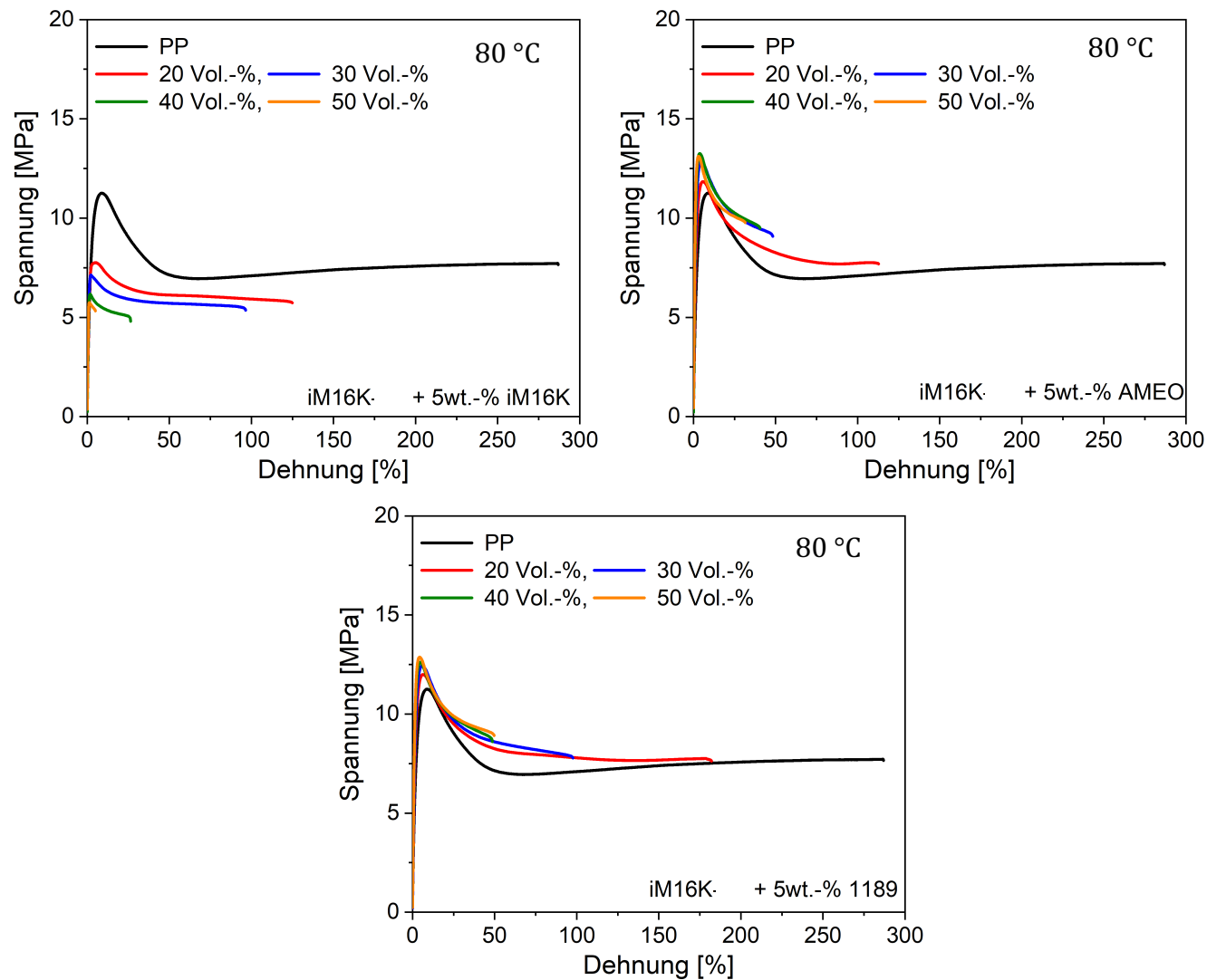


Abbildung 101 Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Zugversuches der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silanen bei einer Messtemperatur von 80 °C.

Tabelle 43 Erhaltene Zugfestigkeiten [MPa] der Zugfestigkeitsprüfung für die PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silan-Gehalten.

	+ 0,5 Gew.-% AMEO				+ 1,0 Gew.-% AMEO			
Volumengehalt [Vol.-%]	20	30	40	50	20	30	40	50
-30 °C	-	-	-	-	-	-	-	-
25 °C	25,8 ± 0,01	25,8 ± 0,16	25,3 ± 0,92	25,3 ± 0,26	25,3 ± 0,13	25,3 ± 0,04	25,4 ± 0,31	25,4 ± 0,358
80 °C	13,0 ± 0,9	12,8 ± 0,2	13,1 ± 0,0	13,8 ± 0,5	12,5 ± 0,4	13,4 ± 0,7	13,4 ± 0,2	13,5 ± 0,2

	+ 2,5 Gew.-% AMEO				+5,0 Gew.-% AMEO			
Volumengehalt [Vol.-%]	20	30	40	50	20	30	40	50
-30 °C	43,5 ± 2	43,7 ± 2	43,8 ± 1	43,3 ± 0,4	40,9 ± 3	43,3 ± 0,0	45,3 ± 0,2	45,1 ± 2
25 °C	25,4 ± 0,05	25,5 ± 0,06	25,6 ± 0,12	25,8 ± 0,06	25,4 ± 0,07	25,4 ± 0,02	25,5 ± 0,08	25,9 ± 0,06
80 °C	12,9 ± 0,2	12,9 ± 0,1	13,9 ± 0,7	13,7 ± 0,1	11,8 ± 0,3	12,8 ± 0,0	13,2 ± 0,2	13,1 ± 0,0

Tabelle 44 Erhaltene E-Moduln [MPa] der Zugfestigkeitsprüfung für die PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silan-Gehalten.

	+ 0,5 Gew.-% AMEO				+ 1,0 Gew.-% AMEO			
Volumengehalt [Vol.-%]	20	30	40	50	20	30	40	50
-30 °C	-	-	-	-	-	-	-	-
25 °C	1750 ± 123	1940 ± 102	2230 ± 144	2460 ± 174	1750 ± 16	1930 ± 37	2180 ± 30	2380 ± 2
80 °C	553 ± 19	641 ± 17	749 ± 5	939 ± 5	552 ± 22	693 ± 8	798 ± 4	937 ± 9

	+ 2,5 Gew.-% AMEO				+5,0 Gew.-% AMEO			
Volumengehalt [Vol.-%]	20	30	40	50	20	30	40	50
-30 °C	3270 ± 3	3180 ± 7	3180 ± 2	3210 ± 1	3160 ± 104	3630 ± 26	3550 ± 105	3710 ± 55
25 °C	1770 ± 8	1940 ± 16	2140 ± 29	2400 ± 20	1700 ± 13	1830 ± 65	2070 ± 24	2270 ± 3
80 °C	572 ± 6	662 ± 4	836 ± 8	977 ± 2	521 ± 14	666 ± 23	779 ± 15	908 ± 4

0,5 Gew.-% AMEO:

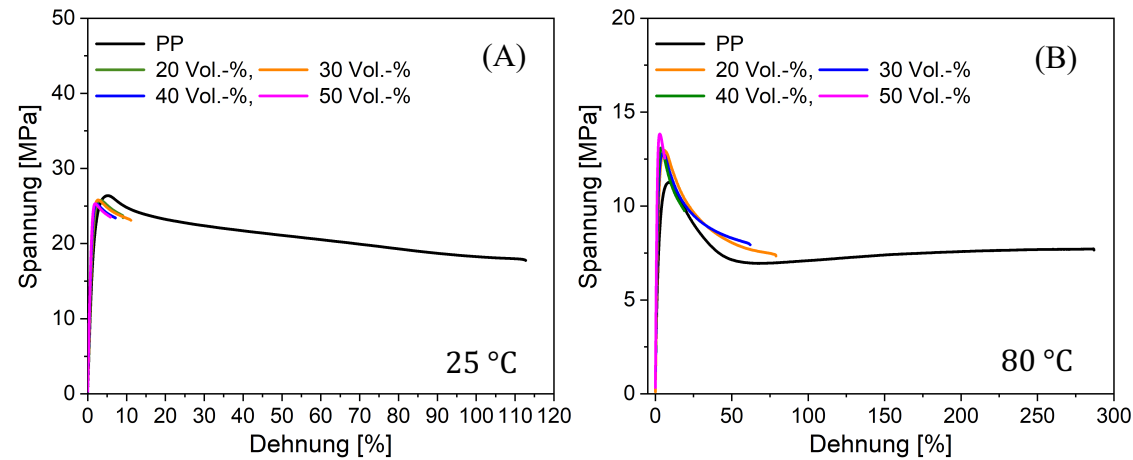


Abbildung 102 Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Zugversuches der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit einem Silan-Gehalt von 0,5 Gew.-% AMEO bei einer Messtemperatur von 25 °C (A) und 80 °C (B).

1,0 Gew.-% AMEO:

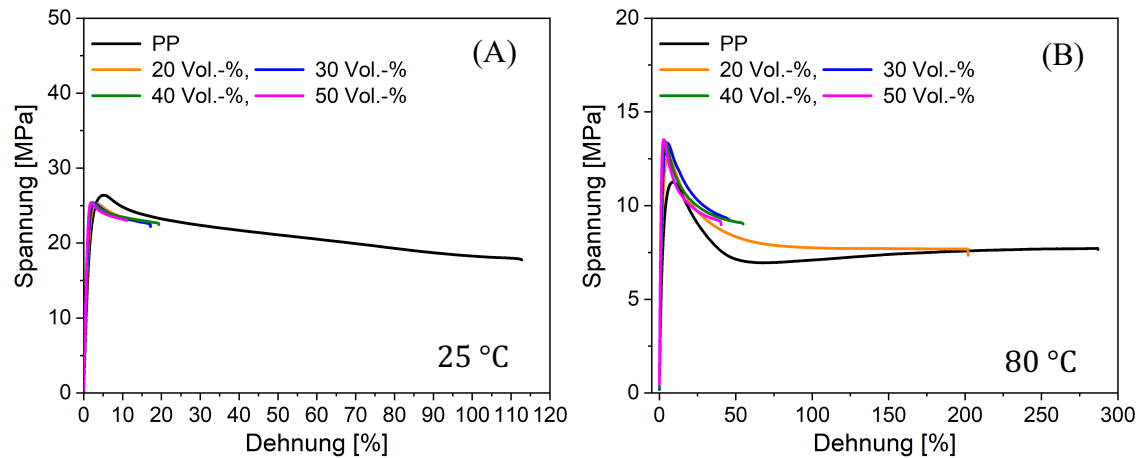


Abbildung 103 Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Zugversuches der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit einem Silan-Gehalt von 1,0 Gew.-% AMEO bei einer Messtemperatur von 25 °C (A) und 80 °C (B).

2,5 Gew.-% AMEO:

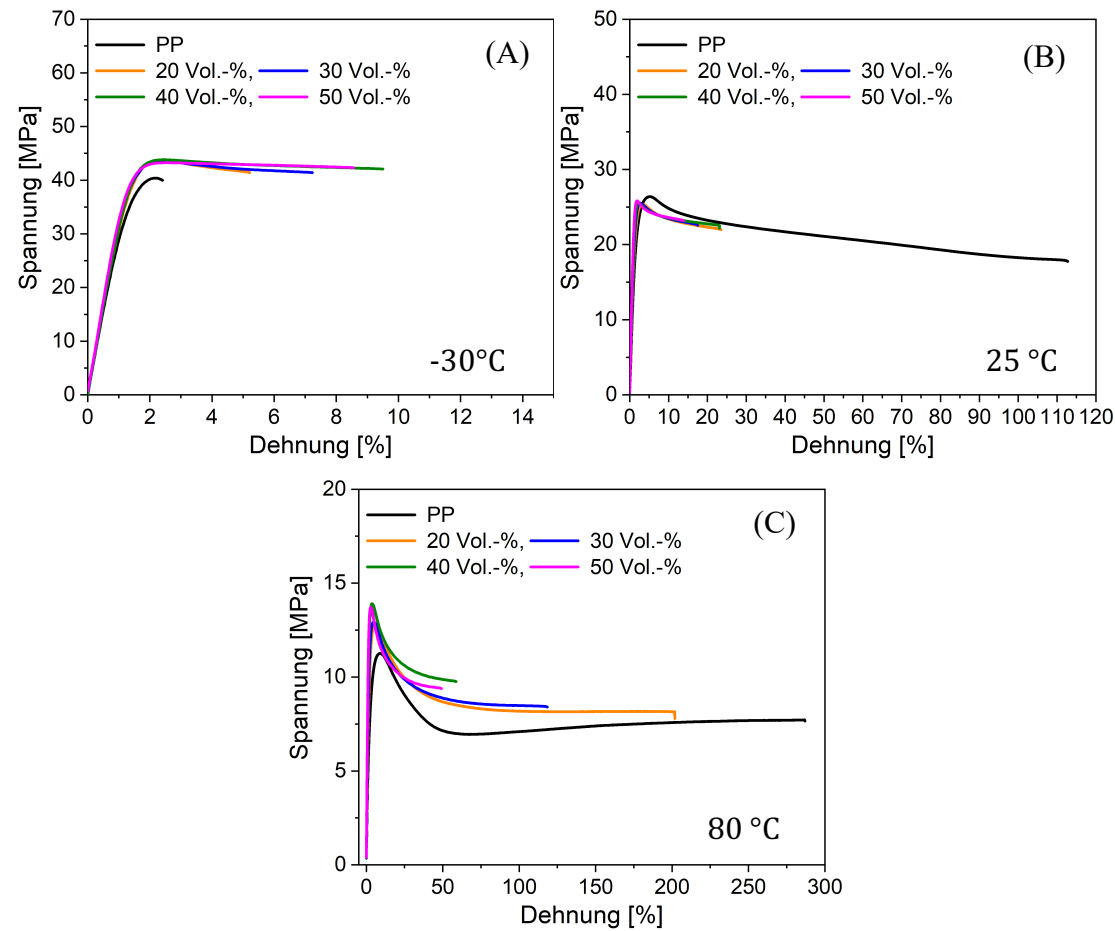


Abbildung 104 Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Zugversuches der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit einem Silan-Gehalt von 2,5 Gew.-% AMEO bei einer Messtemperatur von -30°C (A), 25 °C (B) und 80 °C (C).

5,0 Gew.-% AMEO:

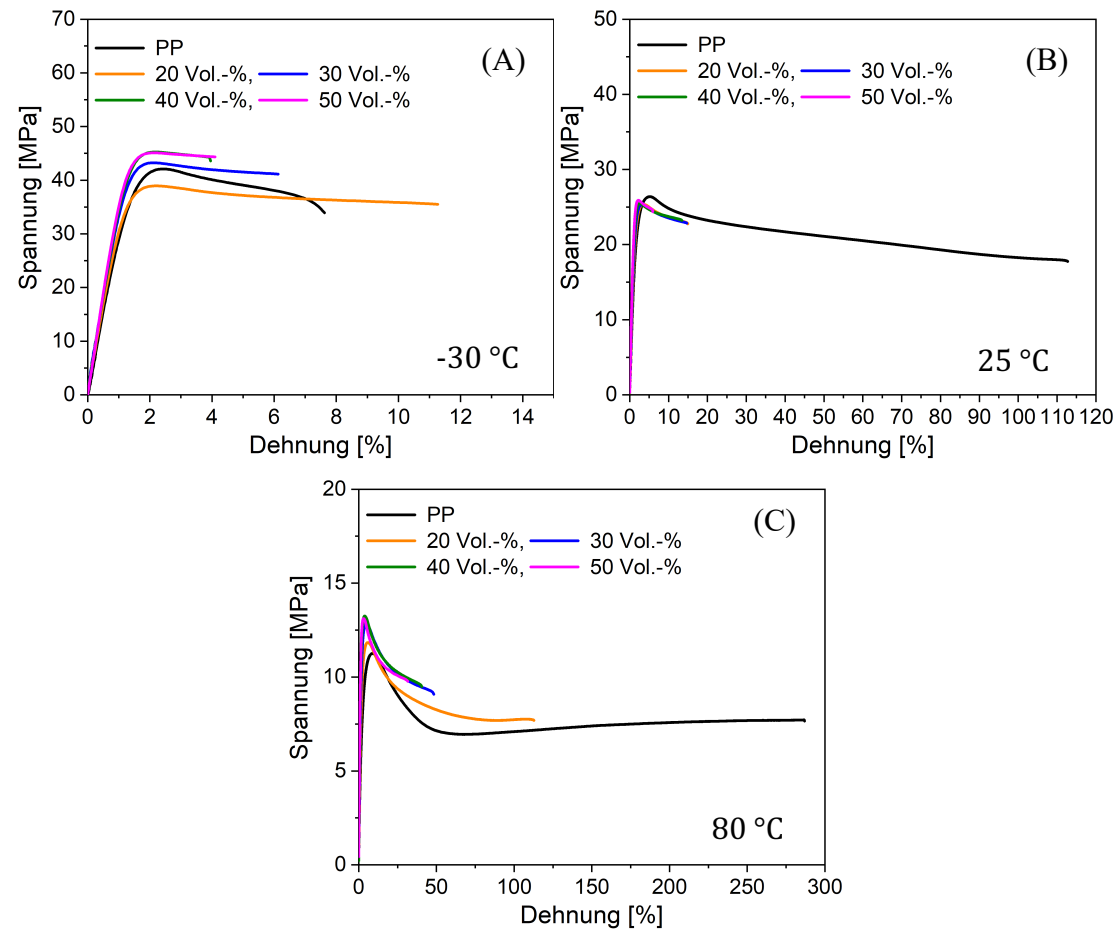


Abbildung 105 Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Zugversuches der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit einem Silan-Gehalt von 5,0 Gew.-% AMEO bei einer Messtemperatur von -30°C (A), 25 °C (B) und 80 °C (C).

Biegefestigkeit**Tabelle 45** Erhaltene Daten der Biegefestigkeit [MPa] für die PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silanen.

PP+iM16K					+iM16K+5Gew.-% AMEO			
Volumengehalt [Vol.-%]	22	29	39	51	21	31	40	49
	28,4 ± 1,7	24,1 ± 0,3	21,3 ± 1,4	16,5 ± 0,4	36,1 ± 0,1	36,5 ± 0,1	38,9 ± 0,2	40,6 ± 0,0

+iM16K+5Gew.-% 1189					+iM16K+5Gew.-% 9116			
Volumengehalt [Vol.-%]	19	22	31	25	11	14	23	26
	35,2 ± 0,2	36,0 ± 0,1	37,4 ± 0,3	38,3 ± 0,1	28,1 ± 0,1	26,6 ± 0,2	23,2 ± 0,1	20,5 ± 0,1

Tabelle 46 Erhaltene E-Moduln [MPa] der Biegefestigkeitsprüfung für die PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silanen.

PP+iM16K					+iM16K+5Gew.-% AMEO			
Volumengehalt [Vol.-%]	22	29	39	51	21	31	40	49
	1720 ± 80,8	1780 ± 9,1	1740 ± 243,0	2200 ± 65,2	1470 ± 9,9	1570 ± 8,0	1810 ± 17,8	1990 ± 11,6

+iM16K+5Gew.-% 1189					+iM16K+5Gew.-% 9116			
Volumengehalt [Vol.-%]	19	22	31	25	11	14	23	26
	1390 ± 9,9	1450 ± 13,1	1620 ± 8,6	1710 ± 9,2	1150 ± 12,5	1170 ± 10,8	1200 ± 23,2	1260 ± 21,5

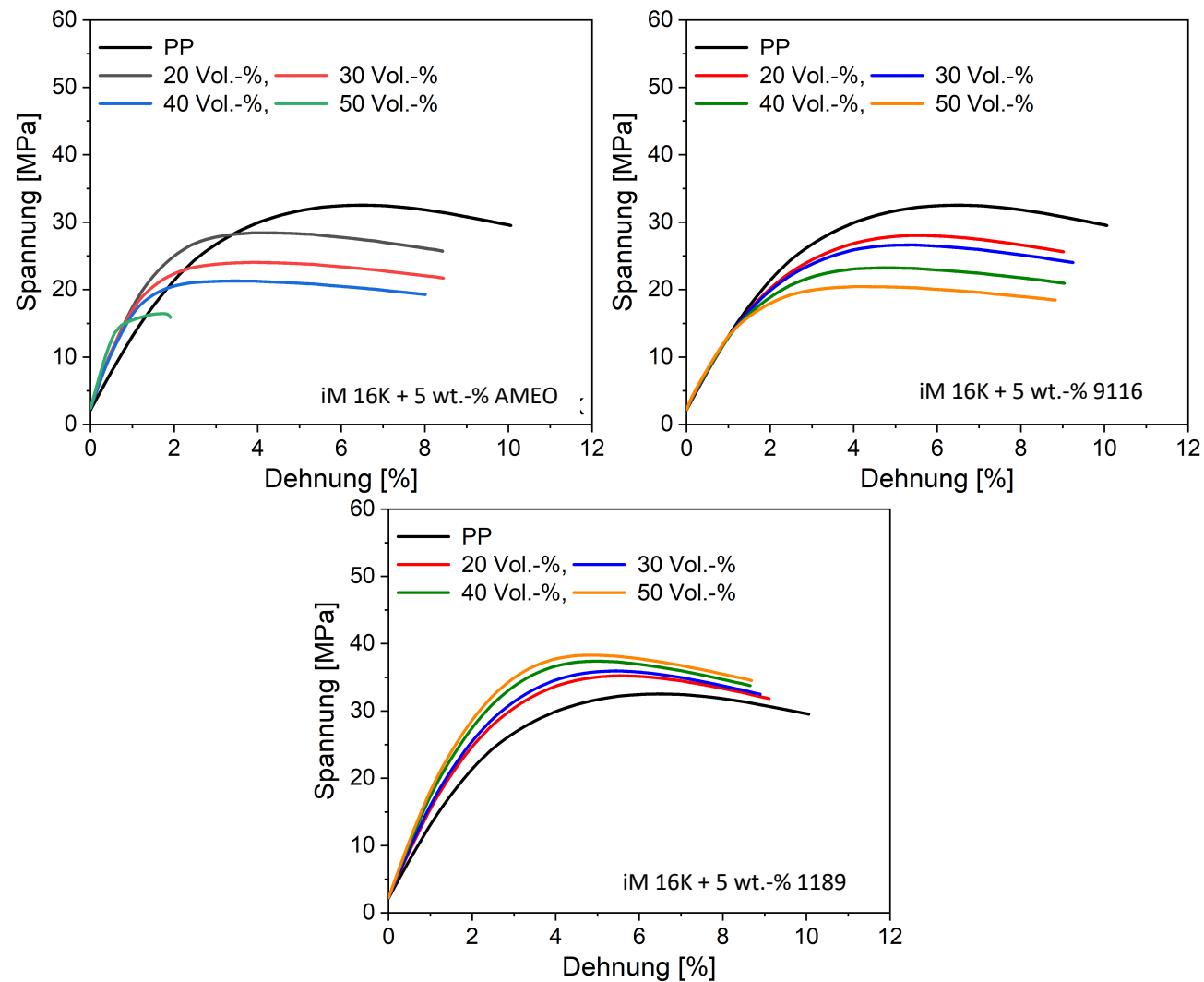


Abbildung 106 Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Biegefestigkeitsprüfung der einzelnen PP-MHGK- Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silanen.

Tabelle 47 Erhaltene Biegefestigkeiten [MPa] für die PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silan-Gehalten.

	+ 0,5 Gew.-% AMEO				+ 1,0 Gew.-% AMEO			
Volumengehalt [Vol.-%]	20	30	40	50	20	30	40	50
	37,2 ± 0,4	38,3 ± 0,5	39,9 ± 0,4	40,9 ± 0,4	37,2 ± 0,6	38,2 ± 1,0	39,4 ± 0,1	40,8 ± 0,1

	+ 2,5 Gew.-% AMEO				+5,0 Gew.-% AMEO			
Volumengehalt [Vol.-%]	20	30	40	50	20	30	40	50
	36,0 ± 0,3	37,3 ± 0,2	39,1 ± 0,316	41,5 ± 0,4	36,1 ± 0,1	36,5 ± 0,0	38,9 ± 0,2	40,6 ± 0,0

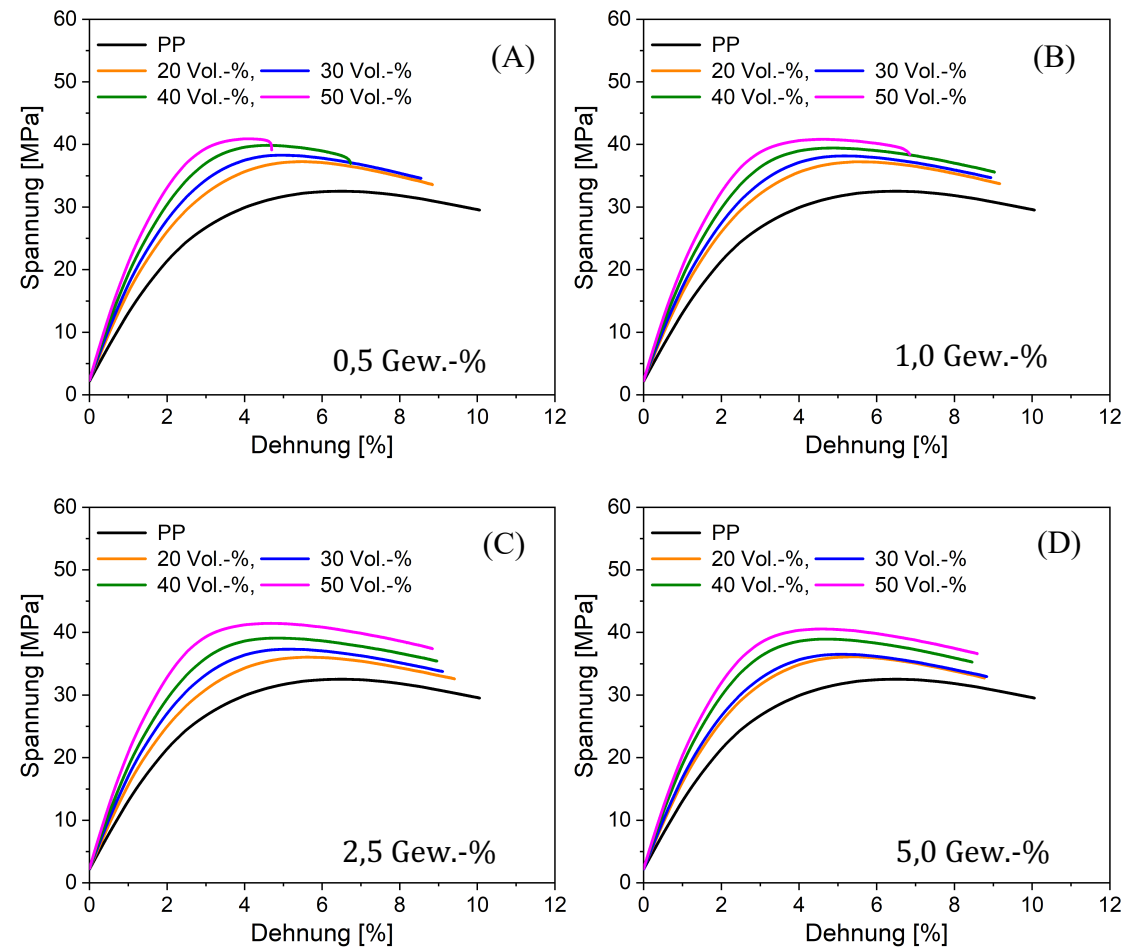


Abbildung 107 Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Biegefestigkeitsprüfung der einzelnen PP-MHGK- Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silan-Gehalten (AMEO) (0,5 Gew.-% (A), 1,0 Gew.-% (B), 2,5 Gew.-% (C) und 5,0 Gew.-% (D)).

Tabelle 48 Erhaltene E-Moduln [MPa] der Biegefestigkeitsprüfung für die PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silan-Gehalten.

	+ 0,5 Gew.-% AMEO				+ 1,0 Gew.-% AMEO			
Volumengehalt [Vol.-%]	20	30	40	50	20	30	40	50
	1507 ± 10	1661 ± 4	1868 ± 19	2099 ± 36	1495 ± 29	1620 ± 89	1815 ± 12	2036 ± 8

	+ 2,5 Gew.-% AMEO				+5,0 Gew.-% AMEO			
Volumengehalt [Vol.-%]	20	30	40	50	20	30	40	50
	1426 ± 4	1593 ± 23	1789 ± 15	2057 ± 38	1470 ± 10	1570 ± 8	1810 ± 18	1990 ± 12

Kerbschlagfestigkeit**Tabelle 49** Erhaltene Kerbschlagzähigkeiten [kJ/m²] für die PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silanen.

	PP+iM16K				+iM16K+5Gew.-% AMEO			
Volumengehalt [Vol.-%]	22	29	39	51	21	31	40	49
	3,24 ± 0,69	2,29 ± 0,71	1,65 ± 0,13	1,25 ± 0,08	4,76 ± 0,93	4,04 ± 0,13	3,74 ± 0,11	3,63 ± 0,26

	+iM16K+5Gew.-% 1189				+iM16K+5Gew.-% 9116			
Volumengehalt [Vol.-%]	19	22	31	25	11	14	23	26
	4,70 ± 0,17	4,11 ± 0,46	3,73 ± 0,10	3,60 ± 0,23	4,19 ± 0,61	3,59 ± 0,26	3,04 ± 0,10	1,88 ± 0,14

Tabelle 50 Erhaltene Kerbschlagzähigkeiten [kJ/m²] für die PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silan-Gehalten.

	+ 2,5 Gew.-% AMEO				+5,0 Gew.-% AMEO			
Volumengehalt [Vol.-%]	20	30	40	50	20	30	40	50
	5,9 ± 0,22	5,29 ± 0,45	4,76 ± 0,59	4,01 ± 0,31	5,96 ± 0,93	5,04 ± 0,0	4,74 ± 0,0	4,04 ± 0,26

	+ 2,5 Gew.-% AMEO				+5,0 Gew.-% AMEO			
Volumengehalt [Vol.-%]	20	30	40	50	20	30	40	50
	5,9 ± 0,22	5,29 ± 0,45	4,76 ± 0,59	4,01 ± 0,31	5,96 ± 0,93	5,04 ± 0,0	4,74 ± 0,0	4,04 ± 0,26

Kriechfestigkeit**Tabelle 51** Erhaltene Daten aus dem Kriechversuch.

	PP	+ 40Vol.-% iM16K	+ 40 Vol.-% iM16K + 5Gew.-% AMEO
Prüfende [h]	240	6,47	240
Dehnung nach Prüfende [%]	1,3970	-	0,7369
Dehnungsdifferenz zum Anfang [%]	0,8390	-	0,3280

Dielektrische Eigenschaften

Tabelle 52 Gemittelte Dielektrizitätskonstante der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silanen.

Füllstoffgehalt [Vol.-%]	berechnet	iM16K	iM16K + 5Gew.-% AMEO	Füllstoffgehalt [Vol.-%]	iM16K + 5Gew.-% 1189	Füllstoffgehalt [Vol.-%]	iM16K + 5Gew.-% 9116
0	2,23	2,23	2,23	0	2,23	0	2,23
20	2,06	2,14	2,08	19	2,11	11	2,16
30	2,02	2,12	2,03	22	2,08	14	2,14
40	1,98	2,07	1,95	31	2,07	23	2,08
50	1,95	2,00	1,92	35	2,05	26	2,05

Tabelle 53 Gemittelte Dielektrizitätskonstante der PP-MHGK-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Silanen-Gehalten.

Füllstoffgehalt [Vol.-%]	berechnet	iM16K	iM16K + 0,5 Gew.- % AMEO	iM16K + 1,0 Gew.- % AMEO	iM16K + 2,5 Gew.- % AMEO	iM16K + 5,0 Gew.-% AMEO
0	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23
20	2,06	2,14	2,08	2,07	2,08	2,08
30	2,02	2,12	2,02	2,02	2,01	2,03
40	1,98	2,07	1,98	1,98	1,96	1,95
50	1,95	2,00	1,93	1,92	1,92	1,92

10. Literaturverzeichnis

- [1] statista, (n.d.).
- [2] M. Pfundstein, A. Rodolphi, M.H. Spritzner, R. Gellert, Dämmstoffe: Grundlagen, Materialien, Anwendungen, 2007.
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: Sanierungsbedarf im Gebäudebestand, Ein Beitrag zur Energieeffizienzstrategie Gebäude. München: PRpetuum GmbH, 2014, (n.d.).
- [4] energieheld.de, (n.d.).
- [5] A. Foege, Kompetenzzentrum Kunststoffe im Bauwesen, 41 (2017) 41–42.
- [6] Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR): BBSR-Berichte kompakt – Künstliche Mineralfaserdämmstoffe. Bonn: Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung (BBR), 2011, (n.d.).
- [7] D.F. Wittel, P.R. Flatt, Werkstoffe II - Materialstrukturen ETH Zürich, n.d.
- [8] C. Tanner, K. Ghazi-Wakili, Wärmebrücken in Dämmstoffen, in: Leckstellen Bauteilen - Wärme - Feuchte - Luft - Schall, 2003. doi:10.1007/978-3-8348-2633-6_4.
- [9] baulinks.de, (n.d.).
- [10] H.G. Karian, Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, 2003.
- [11] W. Heindl, K. Krec, E. Panzhauser, A. Sigmund, Wärmebrücken, 1987.
- [12] S. Lehmann, L. Schwinger, B. Scharfe, T. Gerdes, M. Ehrhardt, C. Riechert, H.-B. Fischer, A. Schmidt-Rodenkirchen, F. Scharfe, F. Wolff, Konferenz für Neue Materialien im Bauwesen 2018, in: Ecosph. - Mikro-Hohlglaskugeln Als Basis Energieeffizienter Dämmung von Gebäuden, n.d.
- [13] eu-baustoffhandel.de, (n.d.).
- [14] <http://www.konrad-fischer-info.de/2133bau.htm>, (n.d.).
- [15] G. Abts, Kunststoff-Wissen für Einsteiger, 2016.
- [16] W. Kaiser, Kunststoffchemie für Ingenieure, Hanser Verlag München, 2016.
- [17] N. Pasquini (Ed.), Polypropylene Handbook, 2005.
- [18] C. Hopmann, W. Michaeli, Einführung in die Kunststoffverarbeitung, Carl Hanser Verlag München, 2017.
- [19] C. Hopmann, W. Michaeli, H. Greif, L. Wolters, Technologie der Kunststoffe, 2015.
- [20] G.W. Ehrenstein, Mit Kunststoffen konstruieren, Carl Hanser Verlag München, 2007.
- [21] https://plasticker.de/preise/preise_monat_single.php, (n.d.).
- [22] plasticseurope.org, (n.d.).
- [23] F.P. La Mantia, Recycling of Polypropylene, in: Polypropylene, Springer, 1999: pp. 706–714.
- [24] P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, Kunststoffe, 2012.
- [25] Baur, Brinkmann, Osswald, Rudolph, Schmachtenberg, Saechtling Kunststoff Taschenbuch, 2013.
- [26] G. Kalaprasad, P. Pradeep, G. Mathew, C. Pavithran, S. Thomas, Thermal conductivity and thermal diffusivity analyses of low-density polyethylene composites reinforced with sisal , glass and intimately mixed sisal / glass fibres, Compos. Sci. Technol. 60 (2000) 2967–2977.
- [27] S.-Y. Fu, B. Lauke, E. Mäder, C.-Y. Yue, X. Hu, Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites, Compos. Part A. 31 (2000) 1117–1125.
- [28] M.R. Sanjay, G.R. Arpitha, B. Yogesha, Study on Mechanical Properties of Natural - Glass Fibre Reinforced Polymer Hybrid Composites : A Review, Mater. Today Proc. 2

- (2015) 2959–2967. doi:10.1016/j.matpr.2015.07.264.
- [29] B. Weidenfeller, M. Höfer, F.R. Schilling, Thermal conductivity , thermal diffusivity , and specific heat capacity of particle filled polypropylene, *Compos. Part A.* 35 (2004) 423–429. doi:10.1016/j.compositesa.2003.11.005.
- [30] K. Shahapurkar, C.D. Garcia, M. Doddamani, G.C.M. Kumar, P. Prabhakar, Compressive behavior of Cenosphere/Epoxy syntactic foams in arctic Conditions, *Compos. Part B.* (2017). doi:10.1016/j.compositesb.2017.10.006.
- [31] N. Gupta, S.E. Zeltmann, V.C. Shunmugasamy, Applications of Polymer Matrix Syntactic Foams, *Miner. Met. Mater. Soc.* 66 (2014) 245–254. doi:10.1007/s11837-013-0796-8.
- [32] K.C. Yung, B.L. Zhu, T.M. Yue, C.S. Xie, Preparation and properties of hollow glass microsphere-filled epoxy-matrix composites, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 260–264. doi:10.1016/j.compscitech.2008.10.014.
- [33] N. Gupta, D. Pinisetty, V.C. Shunmugasamy, Reinforced Polymer Matrix Syntactic Foams, 2013.
- [34] N. Gupta, E. Woldeesenbet, P. Mensah, Compression properties of syntactic foams : effect of cenosphere radius ratio and specimen aspect ratio, *Compos. Part A.* 35 (2004) 103–111. doi:10.1016/j.compositesa.2003.08.001.
- [35] B. John, C.P.R. Nair, Update on Syntactic Foams, 2010.
- [36] M. Yazici, P. Fahr, A. Shukla, S. Gunes, S.K. Akay, Development of a Polymer Based Syntactic Foam for High Temperature Applications, *Acta Phys. Pol. A.* 125 (2014) 526–528. doi:10.12693/APhysPolA.125.526.
- [37] S.E. Zeltmann, B. Chen, Thermal expansion and dynamic mechanical analysis of epoxy matrix – borosilicate glass hollow particle syntactic foams, *J. Cell. Plast.* 54 (2018) 463–481. doi:10.1177/0021955X17691566.
- [38] A.S. Doumbia, A. Bourmaud, D. Jouannet, T. Falher, F. Orange, R. Retoux, L. Le, L. Cauret, Hollow microspheres -poly-(propylene) blends : Relationship between microspheres degradation and composite properties, *Polym. Degrad. Stab.* 114 (2015) 146–153. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.024.
- [39] V. V. Budov, SCIENCE IN GLASS PRODUCTION, *Glas. Ceram.* 51 (1994) 7–11.
- [40] 3M, From Features to Benefits and Applications, 2019.
- [41] V. V. Budov, STRENGTH OF DIFFERENT TYPES OF HOLLOW GLASS MICROSPHERES, (1992) 68–70.
- [42] F. Veatch, H. Alford, R.D. Croft, Method of Producing Hollow Glass Spheres, 1961.
- [43] P. Of, P. Hollow, R. Product, PROCESS OF PRODUCING HOLLOW PARTICLES AND RESULTING PRODUCT, 2,797,201, 1957.
- [44] L.B. Torobin, Centrifuge Apparatus and Method for Producing Hollow Microspheres, US4.303.433, 1981.
- [45] M. Doering, S. Friedrich, B. Gangnus, K. Hintzer, G. Qi, F. Wolff, T. Zipplies, B. Chandler, Method of making hollow glass microspheres, 2015.
- [46] W.R. Beck, D.L. O'Brien, Glass Bubbles Prepared by Reheating Solid Glass Particles, US 3.365.315, 1968.
- [47] Frauenhofer-Gesellschaft, Verfahren zur Herstellung von Vakuumhohlkugeln aus Glas, Vakuumhohlkugeln sowie deren Verwendung, n.d. www.patent-de.com/20080724/DE102007002904A1.html.
- [48] J. Schlicke, L. Stache, Verfahren zur Herstellung von Mikrohohlglaskugeln, DE102017118752B3, 2017.
- [49] C.D. Hendricks, Method for producing small hollow spheres, US4133854A, 1978.

- [50] V. Franklin, H.E. Alford, R.D. Croft, Hollow glass particles and method of producing the same, US3030215A, 1943.
- [51] L.B. Torobin, Methods for producing hollow microspheres made from dispersed particle compositions, US5225123A, 1993.
- [52] R. Castle, Fused Glassy Particulates obtained by Flame Fusion, 1999.
- [53] Howell Peter, GLASS BUBBLES OF INCREASED COLLAPSE STRENGTH, 1982.
- [54] G.-S. Ingenieurbüro Franke, 01468 Moritzburg (DE), Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Glashohlkugeln, WO 2015/110621, 2015.
- [55] D.R.H.J. Michael F. Ashby, Werkstoffe 2: Metalle, Keramiken und Gläser, Kunststoffe und Verbundwerkstoffe, 2006.
- [56] H. Jebesen-Marwedel, R. Brückner, Glastechnische Fabrikationsfehler, 2011. doi:10.1007/978-3-642-16433-0.
- [57] H. Salmang, H. Scholze, Keramik, Teil 1 Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften, in: 1982.
- [58] H.A. Schaeffer, R. Langfeld, Werkstoff Glas, 2014.
- [59] C. Bray, Dictionary of Glass, Second Edi, 2001.
- [60] S.E. Amos, B. Yalcin, HOLLOW GLASS MICROSPHERES FOR PLASTICS, n.d. doi:10.1016/B978-1-4557-7443-2.01001-X.
- [61] 3M, Datenblatt Mikrohohlglaskugeln, (n.d.).
- [62] S.E. Amos, B. Yalcin, A.M. Division, ' Plug-and-Play ' Weight Reduction Solution by Hollow Glass Microspheres, (n.d.) 1–8.
- [63] M.M. Ashton-Platton, M.M. Hall, J.E. Shelby, Formation of low density polyethylene / hollow glass microspheres composites, J. Non. Cryst. Solids. 352 (2006) 615–619. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.058.
- [64] B.E. Baumeister, S. Klaeger, Advanced New Lightweight Materials : Hollow-Sphere Composites (HSCs) for Mechanical Engineering Applications, Adv. Eng. Mater. 5 (2003) 673–677. doi:10.1002/adem.200320137.
- [65] H. Im, C.R. Roh, C.K. Kim, Fabrication of Novel Polyurethane Elastomer Composites Containing Hollow Glass Microspheres and Their Underwater Applications, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 7305–7312.
- [66] N. Kumar, S. Mireja, V. Khandelwal, B. Arun, G. Manik, Light-weight high-strength hollow glass micropsheres and bamboo fiber based hybrid polypropylene composites: A strength analysis and morphological study, Compos. Part B Eng. 109 (2017) 277–285.
- [67] A. Aruniit, J. Kers, J. Majak, A. Krumme, K. Tall, Influence of hollow glass microspheres on the mechanical and physical properties and cost of particle reinforced polymer composites, (2012) 160–165. doi:10.3176/proc.2012.3.03.
- [68] J.Z. Liang, F.H. Li, Measurement of thermal conductivity of hollow glass-bead-filled polypropylene composites, Polym. Test. 25 (2006) 527–531. doi:10.1016/j.polymertesting.2006.02.007.
- [69] J.Z. Liang, F.H. Li, Simulation of heat transfer in hollow-glass-bead-filled polypropylene composites by finite element method, Polym. Test. 26 (2007) 419–424. doi:10.1016/j.polymertesting.2006.12.014.
- [70] J.Z. Liang, F.H. Li, Heat transfer in polymer composites filled with inorganic hollow micro-spheres: A theoretical model, Polym. Test. 26 (2007) 1025–1030. doi:10.1016/j.polymertesting.2007.07.002.
- [71] Y. Hu, R. Mei, Z. An, J. Zhang, Silicon rubber/hollow glass micropsheres composites: Influence of broken hollow glass microspheres on mechanical and thermal insulation

- property, *Compos. Sci. Technol.* 79 (2013) 64–69.
- [72] S.-J. Park, F.-L. Jin, C. Lee, Preparation and physical properties of hollow glass microspheres-reinforced epoxy matrix resins, *Mater. Sci. Eng. A*. 402 (2005) 335–340.
- [73] G. Hartwig, *Eigenschaftsvergleich verschiedener Materialien*, 2008.
- [74] J. Chen, D. Meng, Y. Feng, N. Li, A. Krivda, F. Greuter, J. Rocks, Epoxy composites with glass bubbles for electrical application, in: 2013 IEEE Electr. Insul. Conf., IEEE, 2013: pp. 20–24. doi:10.1109/EIC.2013.6554194.
- [75] J.Z. Liang, R.K.Y. Li, S.C. Tjong, Tensile Properties and Morphology of PP/EPDM/Glass Bead Ternary Composites, (1999).
- [76] J. Liang, Tensile Properties of Hollow Glass Bead-Filled Polypropylene Composites, (2006). doi:10.1002/app.
- [77] J.-Z. Liang, Tensile and Flexural Properties of Hollow Glass Bead-filled, 37 (n.d.) 361–370. doi:10.1177/0095244305054674.
- [78] F. Neufingerl, A. Palka, *Chemie 1: Allgemeine und anorganische Chemie*, Jugend & Volk, 2015.
- [79] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 2007.
- [80] K.-P. Mieck, A. Nechwatal, C. Knobelsdorf, 2 Faser-Matrix-Haftung in Kunststoffverbunden aus thermoplastischer Matrix und Flachs; Die Anwendung von funktionalisiertem Polypropylen, *Die Angew. Makromol. Chemie.* 225 (1995) 37–49. doi:10.1002/apmc.1995.052250104.
- [81] M. Sclavons, M. Laurent, J. Devaux, V. Carlier, Maleic anhydride-grafted polypropylene : FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 8062–8067. doi:10.1016/j.polymer.2005.06.115.
- [82] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene – Clay Hybrids Using a Maleic, *J. Appl. Polym. Sci.* 67 (1998) 87–92.
- [83] M. Sclavons, P. Franquinet, V. Carlier, G. Verfaillie, I. Fallais, R. Legras, M. Laurent, Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations , and FTIR spectroscopy, *Polymer (Guildf)*. 41 (2000) 1989–1999.
- [84] H. Kim, B. Lee, S. Choi, S. Kim, H. Kim, The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites, *Compos. Part A*. 38 (2007) 1473–1482. doi:10.1016/j.compositesa.2007.01.004.
- [85] M. Sclavons, V. Carlier, B.D.E. Roover, P. Franquinet, J. Devaux, R. Lecras, The Anhydride Content of Some Commercial PP-g-MA : FTIR and Titration, *J. Appl. Polym. Sci.* 62 (1996) 1205–1210.
- [86] D.H. Kim, P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, D.R. Paul, Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites : Effect of PP- g -MA to organoclay ratio, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 5308–5323. doi:10.1016/j.polymer.2007.07.011.
- [87] Y. Minoura, S. Mizunuma, The Reaction of Polypropylene with Maleic Anhydride, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1625–1640.
- [88] H.-J. Endres, K. Hausmann, P. Helmke, Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Haftvermittler und Haftvermittlergehalte auf, (2006) 399–404.
- [89] W. Qiu, T. Endo, T. Hirotsu, A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefones, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 1979–1984. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.03.016.
- [90] A. Oromiehie, H. Ebadi-Dehaghani, S. Mirbagheri, Chemical Modification of

- Polypropylene by Maleic Anhydride : Melt Grafting , Characterization and Mechanism, *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 5 (2014) 117–122. doi:10.7763/IJCEA.2014.V5.363.
- [91] A. V Machado, J.A. Covas, M. Van Duin, Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 3649–3655.
- [92] S.N. Sathe, G.S.S. Rao, S. Dev, Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene : Synthesis and Characterization, *J. Appl. Polym. Sci.* 53 (1994) 239–245.
- [93] J. Gassan, *Naturfaserverstärkte Kunststoffe*, 1997.
- [94] T./ T.C. Reusmann, *Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Langfasergranulat mit Naturfaserverstärkung*, 2003.
- [95] C.A. Baptista, S.V. Canevarolo, Grafting polypropylene over hollow glass microspheres by reactive extrusion, 5169 (2019) 1–9.
- [96] T. Paunikallio, J. Kasanen, M. Suvanto, T.T. Pakkanen, Influence of Maleated Polypropylene on Mechanical Properties of Composite Made of Viscose Fiber and Polypropylene, (2002).
- [97] S.N. Patankar, A. Das, Y.A. Kranov, Composites : Part A Interface engineering via compatibilization in HDPE composite reinforced with sodium borosilicate hollow glass microspheres, *Compos. Part A.* 40 (2009) 897–903. doi:10.1016/j.compositesa.2009.04.016.
- [98] Evonik Industries, Broschüre: Silane in gefüllten Kunststoffen, n.d.
- [99] W.R. Broughton, M.J. Lodeiro, G.D. Pilkington, Influence of coupling agents on material behaviour of glass flake reinforced polypropylene, *Compos. Part A.* 41 (2010) 506–514.
- [100] S.-J. Park, J.-S. Jin, Effect of Silane Coupling Agent on Interphase and Performance of Glass Fibers/Unsaturated Polyester Composites, *J. Colloid Interface Sci.* 242 (2001) 174–179.
- [101] Y. Xie, C.A.S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai, Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Compos. Part A.* 41 (2010) 806–819.
- [102] T. Paunikallio, M. Suvanto, T.T. Pakkanen, Grafting of 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate onto polypropylene and use as coupling agent in viscose fiber/polypropylene composites, *React. Funct. Polym.* 68 (2008) 797–808.
- [103] S. Shokooh, A. Arefazar, R. Khosrokhavar, Silane Coupling Agents in Polymer-based Reinforced Composites: A Review, *J. Reinf. Plast. Compos.* 27 (2008) 473–485.
- [104] S. Shokooh, A.A. Azar, Effect of Coupling Agents on Polymer-Filler Surface Interactions, Morphology and Properties of Fiber-Reinforced Thermoplastics, *J. Reinf. Plast. Compos.* 28 (2009) 2131–2142.
- [105] K.-P. Mieß, A. Nechwatal, C. Knobelsdorf, 1 Faser-Matrix-Haftung in Kunststoffverbunden aus thermoplastischer Matrix und Flachs, *Die Ausrüstung mit Silanen*, *Die Angew. Makromol. Chemie.* 224 (1995) 73–88. doi:10.1002/apmc.1995.052240108.
- [106] E.P. Plueddemann, Adhesion Through Silane Coupling Agents, *J. Adhes.* 2 (1970) 184–201.
- [107] L. Zhang, J. Ma, Effect of coupling agent on mechanical properties of hollow carbon microsphere / phenolic resin syntactic foam, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 1265–1271. doi:10.1016/j.compscitech.2010.03.016.
- [108] J.A. Howarter, J.P. Youngblood, Surface Modification of Polymers with 3-Aminopropyltriethoxysilane as a General Pretreatment for Controlled Wettability, *Macromolecules.* 40 (2007) 1128–1132. doi:10.1021/ma062028m.
- [109] R.G. Acres, A. V. Ellis, J. Alvino, C.E. Lenahan, D.A. Khodakov, G.F. Metha, G.G.

- Andersson, Molecular Structure of 3-Aminopropyltriethoxysilane Layers Formed on Silanol-Terminated Silicon Surfaces, *J. Phys. Chem.* 116 (2011) 6289–6297.
doi:dx.doi.org/10.1021/jp212056s.
- [110] Y. Fan, G. Wang, X. Huang, J. Bu, X. Sun, P. Jiang, Molecular structures of (3-aminopropyl)triethoxysilane on hydroxylated barium titanate nanoparticles surfaces included by different solvents and their effect on electrical properties of barium titanate based polymer nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.* 365 (2016) 798–807.
doi:10.1016/j.apsusc.2015.12.228.
- [111] G. Arslan, M. Özmen, B. Gündüz, X. Zhang, M. Ersöz, Surface Modification of Glass Beads with an Aminosilane Monolayer, *Turkish J. Chem.* 30 (2006) 203–210.
- [112] T. Paunikallio, M. Suvanto, T.T. Pakkanen, Viscose Fiber/Polyamide 12 Composites: Novel Gas-Phase Method for the Modification of Cellulose Fibers with an Aminosilane Coupling Agent, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 4478–4483.
- [113] Nabaltec AG, Broschüre: Apyral, Apyral AOH, Actilox B, Schwandorf, 2019.
- [114] G.J. Lauth, J. Kowalczyk, Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide, Springer Verlag, 2016.
- [115] B. Arkles, J.R. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Mehta, Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution, *Silanes and Other Coupling Agents*. (1992) 91–104.
- [116] M.B. Salon, G. Gerbaud, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR, *Magn. Reson. Chem.* 45 (2007) 473–483. doi:10.1002/mrc.
- [117] S.E. Rankin, A. V. McCormick, Hydrolysis pseudoequilibrium: challenges and opportunities to Sol-Gel Silicate kindetics, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 1955–1967.
- [118] J.M. Julien, J.M.J. D, Development of bio-sourced cellular polymers and composites based on poly(lactic acid), (2017).
- [119] H. Celebi, Thermal Conductivity and Tensile Properties of Hollow Glass Microspheres / Polypropylene Composites, *Sci. Technol. A- Appl.* 18 (2017) 746–753.
doi:10.18038/aubtda.323483.
- [120] S. Mehta, K.P. Chauhan, Modeling of thermal conductivity of nanofluids by modifying Maxwell's equation using cell model approach, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 2791–2798. doi:10.1007/s11051-010-0167-0.
- [121] R.C. Progelhof, Methods for Predicting the Thermal Conductivity of Composite Systems : A Review, *Polym. Eng. Sci.* 16 (1976) 615–625.
- [122] S.D. W., Y.-D. Lee, Thermal Conductivity of Polymers Filled with Particulate Solids, *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972) 3159–3167.
- [123] G.W. Ehrenstein, *Polymer Werkstoffe - Struktur, Eigenschaften, Anwendung*, 2011.
- [124] G.W. Ehrenstein, *Faserverbund- Kunststoffe*, 2006.
- [125] H. Schürmann, *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*, 2005.
- [126] H. Lengsfeld, F. Wolff-Fabris, J. Krämer, J. Lacalle, V. Altstädt, *Faserverbund-Werkstoffe: Prepregs und ihre Anwednungen*, Carl Hanser Verlag München, 2015.
- [127] C. Hopmann, R. Bastian, C. Karatzias, C. Greb, B. Ozolin, *Faserverstärkte Kunststoffe Tauglich für die Grossserie*, *ATZ - Automob. Zeitschrift.* (2013) 262–266.
- [128] AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V., *Handbuch Faserverbund-Werkstoffe*, 3rd ed., 2010.
- [129] M.J. Hinton, A.S. Kaddour, P.D. Soden, *Failure Criteria in Fibre Reinforced Polymer Composites*, Elsevier, 2004.
- [130] P.J. Herrera-Franco, A. Valadez-González, Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites, *Compos. Part A.* 35 (2004) 339–345.

- doi:10.1016/j.compositesa.2003.09.012.
- [131] G. Williams, R. Trask, I. Bond, A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications, *Compos. Part A*. 38 (2007) 1525–1532. doi:10.1016/j.compositesa.2007.01.013.
- [132] A.P. Mouritzas, K.H. Leongb, I. Herszbergc, A review of the effect of stitching on the in-plane mechanical properties of fibre-reinforced polymer composites, *Compos. Part A*. (1997) 979–991.
- [133] M.M. Kabir, H. Wang, K.T. Lau, F. Cardona, Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites : An overview, *Compos. Part B*. 43 (2012) 2883–2892. doi:10.1016/j.compositesb.2012.04.053.
- [134] J.W.C. Pang, I.P. Bond, A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 1791–1799. doi:10.1016/j.compscitech.2005.03.008.
- [135] I./ U.S. Özen, Beeinflussung der Zwischenhaftung bei PP / PA-Schichtverbunden durch grenzflächenaktive Additive, 2006.
- [136] T. Chung, L. Ying, Y. Li, S. Kulprathipanja, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 483–507. doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.01.008.
- [137] A. Gulino, Structural and electronic characterization of self-assembled molecular nanoarchitectures by X-ray photoelectron spectroscopy, *Anal. Bioanal. Chem.* (2013) 1479–1495. doi:10.1007/s00216-012-6394-8.
- [138] C. Bonten, *Kunststofftechnik; Einführung und Grundlagen*, 2014.
- [139] H. Ismail, L. Mega, H.P.S.A. Khalil, Effect of a silane coupling agent on the properties of white rice husk ash – polypropylene / natural rubber composites, *Polym. Int.* 611 (2001) 0–5. doi:10.1002/pi.673.
- [140] B. Sheet, Product Data, BF970MO Data Sheet, 2017.
- [141] BYK, Datenblatt SCONA TPPP 2112 GA, (2015).
- [142] S. Gefahren, BF970MO BF970MO, (2019) 17–20.
- [143] 3M, Datenblatt Glass Bubbles, (n.d.).
- [144] Evonik Industries, Datenblatt: Dynasylan® AMEO, 2018.
- [145] Evonik Industries, Datenblatt: Dynasylan® 1189, 2018.
- [146] Evonik Industries, Datenblatt: Dynasylan® 9116, 2018.
- [147] M. Friedman, L.D. Williams, Stoichiometry of Formation of Ruhemann’s Purple in the Ninhydrin Reaction, *Nioorganic Chem.* 3 (1974) 267–280.
- [148] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2012.
- [149] H.J. und L. Eberhard, *Chemie für Ingenieure*, 2007.
- [150] A. Frick, C. Stern, *Einführung in die Kunststoffprüfung*, 2017.
- [151] E.B. Walter Hellerich, Günther Harsch, *Werkstoffführer Kunststoffe*, 2010.
- [152] E. Sparks, *Advances in military textiles and personal equipment*, 2012. doi:10.1533/9780857095572.2.213.
- [153] D.C./ S.-S. Gabriel, *Thermoanalyse und andere Charakterisierungsmethoden*, n.d.
- [154] S.J. Laihonon, J.P.M. Jämbeck, M. Unge, Prediction of dielectric constant and loss for some polypropylene - additive compounds, (n.d.).
- [155] Apra Plast, Broschüre: UL 94 BRANDKLASSIFIKATIONSTESTS FÜR KUNSTSTOFF - MATERIALIEN, n.d.
- [156] BASF, Broschüre: Technische Kunststoffe für die E & E-Industrie, 2016.
- [157] J. Troitzsch, *Plastics Flammability Handbook*, 3rd ed., Hanser, München, 2004.

- [158] D. Group, Datenblatt Duran Gläser, (n.d.).
- [159] SciFinder, (n.d.).
- [160] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, Surf. Interface Anal. (1992) 261. doi:9780962702624.
- [161] F. Devreux, A. Ledieu, Leaching of borosilicate glasses . II . Model and Monte-Carlo simulations, J. Non. Cryst. Solids. 343 (2004) 13–25. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.007.
- [162] M. Bosse, Darstellung der kunststofftechnischen Verarbeitung und funktionellen Leistungsfähigkeit weichmagnetisch hoch gefüllter Thermoplaste, 2005.
- [163] Netsch-Gruppe, Netsch Thermal Analysis, (n.d.). <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/industrien-branchen/glossary/kristallinitaet/>.
- [164] W. Grellmann, S. Seidler, Polymer Testing, 2007.
- [165] DIN EN ISO 179-1, n.d.
- [166] P. Jiang, J. Yu, X. Huang, Influence of Interface Chemistry on Dielectric Properties of Epoxy / Alumina Nanocomposites, (2015) 7–10.
- [167] J. Yu, R. Huo, C. Wu, X. Wu, G. Wang, P. Jiang, Influence of Interface Structure on Dielectric Properties of Epoxy / Alumina Nanocomposites, 20 (2012) 816–826. doi:10.1007/s13233-012-0122-2.
- [168] M.S.B. Dittrich, Graphen als Flammenschutzmittel in Thermoplast-Kompositen, 2014.

Lebenslauf

■ PERSÖNLICHE ANGABEN

Geburtsdatum/-ort 04.12.1988, Regensburg
Nationalität Deutsch
Familienstand ledig

■ BERUFSERFAHRUNG

Ab 06/2020 **Requirements Engineer** bei Webasto Group

06/2015-06/19 **Promotion in Kooperation zwischen der UNIVERSITÄT BAYREUTH und 3M DEUTSCHLAND**
*Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung /
Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe*
(Titel der Dissertation: Modifikation einer Polypropylen-Matrix durch den Einsatz von Mikrohohlglaskugeln)

Wissenschaftliche Mitarbeiterin

- Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Polymere und Füllstoffe sowie Beschichtungstechnologien
- Verbundprojekt „EcoSphere“ (BMBF) in Zusammenarbeit mit der **UNIVERSITÄT BAYREUTH, UNIVERSITÄT WEIMAR, FIRMA MAXIT und FIRMA 3M DEUTSCHLAND**
- Betreuung und Organisation von Praktika
- Betreuung von Studentischen Hilfskräften
- Lehre (Vorlesung, Übungen, Tutorien)

■ AUSBILDUNG

10/2012 bis 04/2015 **Masterstudium der Fachrichtung Materialchemie und Katalyse an der UNIVERSITÄT BAYREUTH** (Note 1,6)
(Masterarbeit: Untersuchung der Sauerstoffdiffusion in Kupfer-Eisen-Oxiden, die mittels der Aerosol-Depositions-Methode abgeschieden wurden)

10/2011 bis 10/2012 **Bachelorstudium der Fachrichtung Polymer- und Kolloidchemie an der UNIVERSITÄT BAYREUTH** (Note 2,6)
(Bachelorarbeit: Synthese und Charakterisierung pH-sensitiver Trisamiden)

10/2009 bis 10/2011 **Bachelorstudium der Fachrichtung Chemie an der UNIVERSITÄT BAYREUTH**

■ PRAKTIKA UND FERIENARBEITEN

01.08.2014 - 01.04.2015	Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl Funktionsmaterialien der UNIVERSITÄT BAYREUTH
21.10.2013 - 17.01.2014	Forschungspraktikum bei der Firma NABALTEC AG (Funktionale Füllstoffe und Technische Keramik) in Schwandorf (Forschungsthema: Einfluss der physikalischen Eigenschaften von MgO auf die Hydratation von Reaktivtonerde-Magnesia-Mischungen)
01.09.2012 - 30.09.2012	SURFCHEM SOLUTION (Chemisch-technische Beratung und angewandte Produkt- und Verfahrensentwicklung) in Hirschau
01.08.2012 - 31.08.2012	SERVOPHIL AG (Chemische Produkte für die Zellstoff-, Papier- und Abwasserindustrie) in Hünenberg, CH

■ WEITERBILDUNGEN

20.07.2017	Workshop: Von der Idee zum Projekt – Drittmittel akquirieren
04.06.2017	SixSigma (GreenBelt)
25.-26.04.2017	SKZ Seminar: Physik der Polymerwerkstoffe
16.-15.04.2019	Weiterbildung: Qualitätsmanagementbeauftragter (DEKRA-Zertifikat)
13.04-14.05.2019	Weiterbildung: Qualitätsmanager (DEKRA-Zertifikat)

■ KENNTNISSE UND FÄHIGKEITEN

Software	MS Office (sehr gut), Origin (sehr gut), ChemDraw (gut), SciFinder (sehr gut)
Fachkenntnisse	Beschichtungstechnologien, Kunststofftechnik, Füllstoffe
Analysemethoden	REM, Raman, FTIR, XPS, NMR, RFA, XRD
Sprachen	Deutsch (Muttersprache), Englisch (sehr gute Kenntnisse in Wort und Schrift), Spanisch (Grundkenntnisse), Französisch (Grundkenntnisse), Schweizerdeutsch (sehr gutes Verständnis)
Leidenschaft für	Mannschaftssport und Fitnessstudio, Lesen von Kriminalromanen, Reisen um die Welt

Publikationen

- Paper: L. Schwinger, S. Lehmann, L. Zielbauer, B. Scharfe, T. Gerdes: Aluminum Coated Micro Glass Spheres to Increase the Infrared Reflectance, Coatings (MDPI), **2019**, 9, 187, DOI: 10.3390/coatings9030187
- Conference-Paper: L. Lehmann, L. Schwinger, B. Scharfe, T. Gerdes, M. Erhardt, C. Riechert, H.-B. Fischer, A. Schmidt-Rodenkirchen, F. Scharfe, F. Wolff: Mikro-Hohlglaskugeln als Basis energieeffizienter Dämmung von Gebäuden, HighTechMatBau Conference **2018** Berlin, Tagungsband: S. 21-25